

Die Entwicklung dielektrischer Eigenschaften in Metall- und Halbleiterclustern

Über den Einfluss der geometrischen und der elektronischen Struktur

Zur Erlangung des Grades eines Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

genehmigte Dissertation von Daniel Alexander Götz, M.Sc. aus Offenbach am Main

Darmstadt, 2016 — D 17



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
DARMSTADT

Fachbereich Chemie
Eduard-Zintl-Institut für Anorganische
und Physikalische Chemie

Die Entwicklung dielektrischer Eigenschaften in Metall- und Halbleiterclustern

Über den Einfluss der geometrischen und der elektronischen Struktur

Vom Fachbereich Chemie
der Technischen Universität Darmstadt

zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)

genehmigte

Dissertation

vorgelegt von

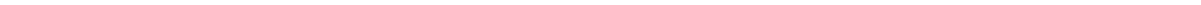
Daniel Alexander Götz, M.Sc.

aus Offenbach am Main

Referent:	Prof. Dr. Rolf Schäfer
Korreferent:	Prof. Dr. Michael C. Böhm
Tag der Einreichung:	29. März 2016
Tag der mündlichen Prüfung:	30. Mai 2016

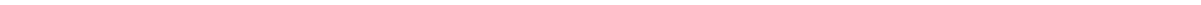
Darmstadt 2016

D 17



*O ein Gott ist der Mensch wenn er träumt,
ein Bettler wenn er nachdenkt [...].*

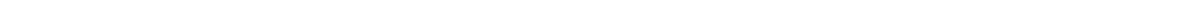
Friedrich Hölderlin
HYPERION, I 1



Zusammenfassung

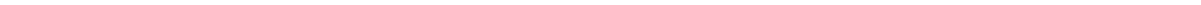
Im Rahmen dieser Arbeit werden Metall- und Halbleitercluster hinsichtlich ihrer geometrischen und elektronischen Struktur eingehend untersucht. Die zentrale experimentelle Methode ist die Molekularstrahlablenkung im elektrischen Feld. Aus diesem Experiment werden die permanenten Dipolmomente und Polarisierbarkeiten der Cluster gewonnen. In Verbindung mit verschiedenen quantenchemischen Methoden werden diese zur Strukturaufklärung neutraler Silicium- und Bleiclustern verwendet. Für letztere kann dies erstmals bis zum Pb_{36} -Cluster durchgeführt werden. Damit wird der im Rahmen dieser Methode erfassbare Größenbereich erheblich ausgedehnt und gleichzeitig eine technische Grenze des Verfahrens erreicht. Sowohl Blei- als auch Siliciumcluster verändern mit zunehmender Größe ihre Wachstumsmuster. Siliciumcluster sind bis etwa Si_{30} prolat, bevor sie zu sphärischen Strukturen übergehen. Dies spiegelt sich dramatisch in den dielektrischen Eigenschaften wider und kann erstmals durch Ablenkmessungen bis Si_{75} nachvollzogen werden. Bleicluster wachsen in Strukturen, die bevorzugt Pb_7 -Einheiten in Form pentagonaler Bipyramiden enthalten. Die starke Elektronenlokalisation in diesen Untereinheiten führt dazu, dass Bleicluster bis mindestens Pb_{36} nicht-metallischen Charakter haben.

Neben der experimentellen Untersuchung ist ein erheblicher Teil dieser Arbeit der quantenchemischen Beschreibung von Metall- und Halbleiterclustern gewidmet, ohne die eine Strukturaufklärung anhand von Ablenkexperimenten nicht möglich ist. Die Dichtefunktionaltheorie bietet in vielen Fällen die beste Effizienz für quantenchemische Rechnungen an Clustern, jedoch ist die Wahl eines passenden Austausch-Korrelationsfunktional in der Regel nicht einfach. Der Au_{10} -Cluster stellt aufgrund seiner planaren Struktur ein Testsystem für quantenchemische Methoden dar. Um den Einfluss verschiedener Dichtefunktionale und wellenfunktionsbasierter Verfahren auf geometrische Strukturen, Bindungsenergien und dielektrische Eigenschaften zu untersuchen, wird für diesen eine systematische Studie durchgeführt. Es wird für Bleicluster gezeigt, dass nur unter Berücksichtigung von skalar-relativistischen und Spin-Bahn-Effekten eine quantitative Interpretation der elektrischen Ablenkexperimente möglich ist.



Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Molekularstrahlablenkung im elektrischen Feld	7
2.1	Prinzip der Messung	8
2.2	Experimenteller Aufbau	10
2.2.1	Vakuumsystem	10
2.2.2	Clusterquelle	11
2.2.3	Strahlformung und Ablenkelektroden	12
2.2.4	Flugzeitmassenspektrometer und positionsaufgelöste Detektion .	13
2.3	Cluster im elektrischen Feld	14
2.3.1	Störungstheorie	14
2.3.2	Klassischer Rotator	18
2.3.3	Flexible Cluster	19
3	Theoretische Methoden	23
3.1	Genetischer Algorithmus	23
3.2	Quantenchemie	24
3.2.1	Dichtefunktionaltheorie	25
3.2.2	Wellenfunktionsbasierte Methoden	28
3.3	Relativistische Effekte	30
4	Ergebnisse und Diskussion	35
5	Fazit und Ausblick	69



1 Einleitung

Das komplexe Zusammenspiel von geometrischer und elektronischer Struktur bestimmt die vielfältigen Eigenschaften von molekularen Systemen und Festkörpern.^[1] Anhand der Allotrope des Zinns wird dies in einfacher Weise deutlich. Bei tiefen Temperaturen ist α -Zinn die thermodynamisch stabilste Form. Es kristallisiert in einem kubischen Diamantgitter und ist wie die leichteren Homologe Germanium und Silicium halbleitend. Oberhalb von 13°C wandelt es sich bei Atmosphärendruck in β -Zinn um. Dieses hat eine tetragonale Struktur, die als gestauchte Form der Diamantstruktur aufgefasst werden kann und elektrisch leitfähig ist. Die Erhöhung der Anzahl nächster Nachbaratome von vier auf sechs führt somit zu einer Verbreiterung der Energiebänder und die Bandlücke verschwindet.^[2] Geringe Veränderungen der Geometrie haben also erhebliche Konsequenzen für die elektronische Struktur. Für Festkörper ist die geometrische und elektronische Struktur durch Röntgenbeugungsexperimente zugänglich. Die erhaltenen Reflexe und ihre Intensitäten geben sowohl Aufschluss über die Position der Atome als auch über die Elektronendichte.^[3] Diese Informationen sind für Cluster jedoch nicht ohne weiteres verfügbar.

Cluster bestehen aus einigen wenigen bis zu hunderttausenden Atomen oder Molekülen. Sie repräsentieren Aggregate im Übergangsbereich zwischen Molekülen und Festkörpern. Ihre geometrische und elektronische Struktur und damit ihre dielektrischen, optischen und magnetischen Eigenschaften hängen entscheidend von ihrer Größe und Zusammensetzung ab. Ein grundlegendes Verständnis dieser Struktur-Eigenschafts-Beziehungen ist notwendig, wenn Cluster mit bestimmten Eigenschaftsprofilen gezielt synthetisiert werden sollen, um Anwendungen in der Katalyse, Elektronik, Optik oder Sensorik zu erschließen.^[4] Im Zuge der größenabhängigen Entwicklung der elektronischen Struktur in Clustern kann es zu charakteristischen Metall-Halbleiter-Übergänge kommen.^[5] Die Beschreibung von Metallizität ist jedoch auf der Nanoskala komplizierter als im Festkörper. Für Festkörper kann Metallizität im Rahmen des Bändermodells verstanden werden. Die Elektronen befinden sich in einem durch die positiv geladenen Atomrümpfe gebildeten periodischen Gitter. Die Energieeigenwerte der zugehörigen Wellenfunktionen werden zu Bändern zusammengefasst und ihre Differenzen sind so klein, dass sie quasi-kontinuierlich sind. Energiebereiche zwischen den Bändern, in denen keine erlaubten Energieeigenwerte liegen, werden als Energie- oder Bandlücke bezeichnet. Die Energie des höchsten besetzten Zustands markiert die Fermienergie E_F . Metalle haben keine Energielücke bei E_F und die Anzahl der Zustände in einem Energieintervall, die Zustandsdichte, ist damit bei E_F größer als null. Wird ein äußeres Feld angelegt, können Elektronen Energie aufnehmen und in unbesetzte Zustände übergehen. Dadurch kommt die typische Gleichstromleitfähigkeit zustande. Die im Rahmen des Bändermodells für Festkörper entwickelten Kriterien sind nur eingeschränkt auf Cluster übertragbar. Ihre endliche Größe bedingt diskrete elektronische Energieniveaus (*quantum size effect*), sodass benachbarte Zustände in der Nähe der Fermienergie im Allgemeinen immer eine Energielücke E_{gap} aufweisen.

Diese Energielücke kann durch Zuführung thermischer Energie überwunden werden, d.h. es gibt eine kritische Temperatur für die Metallizität von Clustern. Es ist jedoch sinnvoll Cluster unabhängig von ihrer Temperatur als metallisch zu bezeichnen, sobald E_{gap} einen bestimmten Wert unterschreitet. Der Grenzwert für E_{gap} , unterhalb dessen ein Cluster metallischen Charakter hat, ist die sogenannte Kubo-Lücke E_{Kubo} .^[5] Die Kubo-Lücke entspricht dem Abstand von zwei Energieniveaus in einem metallischen Partikel beliebiger Form, wenn diese statistisch verteilt sind.^[6] Sie beträgt für einen Cluster mit N_{VE} Valenzelektronen $4E_F/3N_{\text{VE}}$. Die Verteilung der Energieniveaus folgt in Clustern einfacher Metalle in guter Näherung dem Modell eines Teilchens im kugelförmigen Kasten. Dieses impliziert jedoch zahlreiche entartete Energieniveaus, was zu einer elektronischen Schalenstruktur führt.^[7] Cluster mit abgeschlossenen Schalen werden als magisch bezeichnet. Aufgrund des Schalenabschlusses weisen magische Cluster jedoch bei E_F eine signifikante Energielücke auf. Im Sinne des Kubo-Kriteriums sind sie nicht metallisch, obwohl gerade ihre Schalenstruktur ein wichtiges Kriterium für ihren metallischen Charakter ist. Neben dem Kubo-Kriterium und der elektronischen Schalenstruktur gibt es weitere Kriterien für den metallischen Charakter von Clustern, wie beispielsweise die Fähigkeit äußere Felder abzuschirmen, worauf später noch detaillierter eingegangen wird. Letztendlich müssen immer mehrere dieser Kriterien betrachtet werden, um die Metallizität von Clustern eindeutig beurteilen zu können.

Neben dieser prinzipiellen Schwierigkeit stellt sich die Frage, wie Metallizität in Clustern experimentell untersucht werden kann. Das Kontaktieren mit Elektroden zur Messung der Gleichstromleitfähigkeit würde die elektronische Zustandsdichte der Cluster sehr stark verändern. Ein Vorgehen wie für Festkörper scheidet daher aus, obwohl Leitfähigkeitsmessungen an Einzelmolekülen prinzipiell möglich sind.^[8] Mit Hilfe der Photoelektronenspektroskopie kann die elektronische Zustandsdichte von Clustern abgebildet werden und macht so eine eventuell vorliegende Schalenstruktur unmittelbar zugänglich. Darüber hinaus liefert die Photoelektronenspektroskopie an einfach negativ geladenen Clustern näherungsweise die Energielücke der zugehörigen neutralen Spezies und hat sich deshalb zur Untersuchung des metallischen Zustands in Clustern etabliert. Photoelektronenspektren von Natriumclustern zeichnen das Bild eines einfachen Metalls mit typischen Schalenabschlüssen.^[9] In Clustern bivalenter Metalle entwickelt sich der metallische Zustand anders, da die beteiligten Atome eine abgeschlossene Valenzschale haben. Leichte Elemente zeigen eine starke Hybridisierung der s - und p -Zustände und die Energielücke verschwindet bereits für kleine Cluster. Dagegen nimmt für Hg_N -Cluster die Energielücke nur langsam mit der Größe ab und sie werden erst mit $N = 450 \pm 50$ metallisch.^[5]

Wie hängt nun der metallische Charakter von Clustern mit ihrer geometrischen Struktur zusammen? Die Störung der elektronischen Schalenstruktur durch geometrische Effekte wird für den Au_{20}^- -Cluster offenbar. Dieser liegt als Tetraeder vor und hat eine Energielücke von 1.77 eV,^[10] die deutlich größer ist als die des vergleichbaren Na_{20}^- -Clusters.^[5] Auch andere Cluster weisen eine komplexe Entwicklung der Energielücke mit der geometrischen Struktur auf. Zinncluster bis etwa 35 Atome haben eine prolate Form,^[11] bevor sie sphärische Strukturen annehmen. Während kleine Zinncluster im Photoelektronenspektrum halbleitende Eigenschaften aufweisen, zeigen sie im Größenbereich des prolat-sphärisch-Übergangs zunehmend metallischen Charak-

ter.^[12] Da die mittlere Anzahl nächster Nachbaratome für einen sphärischen Cluster größer ist als für einen prolaten, spiegelt sich hier bereits der für α - und β -Zinn beobachtete Trend wider. Aguado *et al.* zeigten kürzlich, dass Zinkcluster typische Schalenabschlüsse und Geometrien für Cluster bivalenter Metalle haben.^[13] Bei bestimmten Größen tauchen jedoch Strukturen auf, die einerseits aus großen Bereichen mit delokalisierten und andererseits aus einzelnen, schwach koordinierten Atomen mit stark lokalisierter Elektronendichte bestehen. Das Vorliegen von Bereichen mit metallischem und nicht-metallischem Charakter innerhalb eines Clusters unterstreicht die Schwierigkeit bei der Anwendung des Metallizitätskonzepts auf Nanopartikel. Um einen Einblick in die Struktur-Eigenschafts-Beziehungen von Clustern zu erlangen, müssen daher neben der elektronischen auch die geometrische Struktur experimentell zugänglich sein. Auch wenn Beugungsmethoden auf Cluster mit Liganden in Lösung angewendet werden können, ist der Einfluss der Umgebung, ähnlich wie für Cluster in Matrices^[14] oder auf Oberflächen, nicht zu vernachlässigen, sodass Experimente in der Gasphase dazu notwendig sind.

Zur Bestimmung von Clusterstrukturen in der Gasphase wird eine experimentelle Größe benötigt, die eine entsprechend hohe Sensitivität gegenüber der Geometrie besitzt. Ionenmobilitätsmessungen liefern die Stoßquerschnitte geladener Cluster, die diese Voraussetzung ausgezeichnet erfüllen. Sie sind seit vielen Jahren zur Untersuchung von Clusterkationen etabliert.^[15,16] Photodissoziationsspektroskopie im UV-Vis-Bereich^[17] erlaubt die Aufnahme von Absorptionsspektren über Dissoziationskanäle. Verschiedene Strukturisomere können aufgrund ihrer spektralen Signatur diskriminiert werden. Ähnliches gilt für die Photoelektronenspektroskopie an Clusteranionen.^[10,18] Schwingungsspektren aus der Fern-Infrarot-Multiphoton-Dissoziationsspektroskopie sind ebenfalls sehr sensitiv gegenüber den Bindungsverhältnissen in Clustern.^[19] Die Elektronenbeugung an Clustern in Fallen liefert molekulare Streufunktionen, die sich für verschiedene Clusterisomere in charakteristischer Weise unterscheiden.^[20] Zur Untersuchung neutraler Spezies in der Gasphase sind dagegen nur wenige Experimente bekannt, vor allem weil es keine einfache Möglichkeit der Massenseparation ungeladener Teilchen gibt. Die oben genannten Methoden beschränken sich weitgehend auf geladene Systeme, auch wenn Fern-Infrarot-Multiphoton-Dissoziationsspektroskopie-^[21] und Photoelektronenspektroskopieexperimente^[22] an neutralen Spezies in der Literatur beschrieben sind. In bestimmten Fällen konnten auch Clusterstrukturen aufgeklärt werden.^[23] Wird die Ionisierungsenergie eines neutralen Cluster durch Absorption eines Vakuum-UV- und eines Fern-IR-Photons gerade überschritten, ist eine entsprechende Zwei-Farben-Spektroskopie zur Aufnahme von IR-Spektren möglich.^[24] Alle genannten Methoden haben gemeinsam, dass die ausschließliche Betrachtung der experimentellen Größen in der Regel keine Rückschlüsse auf die exakten Clustergeometrien erlaubt, auch wenn in Einzelfällen qualitative Aussagen möglich sind.^[25] Konkrete Strukturen können nur durch Vergleich mit quantenchemischen Rechnungen gewonnen werden. Das prinzipielle Vorgehen ist in allen Fällen ähnlich. Zunächst werden in Frage kommende Strukturisomere ausgewählt, entweder durch chemische Intuition oder geeignete Algorithmen, bevor die experimentelle Größe für diese Strukturen quantenchemisch oder molekulardynamisch berechnet wird. Eine Zuordnung der im Experiment vorliegenden Clusterstrukturen erfolgt dann durch den Vergleich von gemessenen und berechneten Daten. Sind die Geometrien nun bekannt, kann ihre

elektronische Struktur eingehender interpretiert werden, um ein besseres Verständnis der Struktur-Eigenschafts-Beziehungen von Clustern zu entwickeln. Dies kann allerdings nur gelingen, wenn quantitative quantenchemische Methoden zur Verfügung stehen.

Im Rahmen dieser Arbeit wird die Molekularstrahlablenkung (MBD, *molecular beam deflection*) im elektrischen Feld zur Untersuchung von neutralen Clustern verwendet. Die experimentelle Größe ist das sogenannte Molekularstrahlprofil, das Informationen über das permanente elektrische Dipolmoment, die Polarisierbarkeit sowie die Trägheitsmomente eines Clusters enthält. Ist ein Cluster metallisch, sind die Elektronen frei beweglich und gleichen dadurch Ladungsinhomogenitäten sofort aus. Eine interne Ladungsseparation ist daher nicht möglich, sodass er nahezu kein permanentes Dipolmoment aufweist. Ein permanentes Dipolmoment ist demzufolge ein starkes Indiz für einen nicht-metallischen Zustand und größenabhängige Trends lassen sich daran gut analysieren. Mittels MBD konnte so für Natriumcluster gezeigt werden, dass diese bereits ab Na_3 metallischen Charakter haben.^[26] Wird die im Strahlprofil enthaltene Information über die Trägheitsmomente ausgenutzt, kann die Struktur des Clusters aufgeklärt und in Zusammenhang mit den gemessenen dielektrischen Eigenschaften quantitativ interpretiert werden. Die MBD liefert neben einem Kriterium für den metallischen Charakter eines Clusters auch dessen geometrische Struktur, sodass sie zur Untersuchung der geometrieabhängigen Entwicklung der elektronischen Struktur besonders geeignet ist. Neben Metall- und Halbleiterclustern wurden auch organische Moleküle,^[27] dotierte Fullerene^[28] und Wassercluster^[29] untersucht. Kürzlich wurde eine Studie vorgestellt, bei der die Solvation von DCl in Wasser mittels MBD verfolgt wurden.^[30] Dissoziiert DCl in einem Wassercluster kommt es zur Separation der positiven und negativen Ladung, was zu einem stark erhöhten Dipolmoment führt. Prinzipiell eignet sich die Methode also auch zur Adressierung chemischer Fragestellungen.

Die vorliegende Arbeit stützt sich auf zwei Säulen, die in Abbildung 1.1 dargestellt sind. Auf der einen Seite steht die Molekularstrahlablenkung im elektrischen Feld zur Gewinnung der Molekularstrahlprofile. Daraus können die Polarisierbarkeiten und Dipolmomente bestimmt werden. Deren größenabhängige Entwicklung lässt Rückschlüsse darauf zu, ab welcher Clustergröße die dielektrischen Eigenschaften denen des Festkörpers entsprechen. Auf der anderen Seite stehen theoretische Methoden zur Interpretation der Molekularstrahlprofile, um die Clusterstrukturen aufzuklären. Zunächst werden dazu mit einem Genetischen Algorithmus energetisch niedrig liegende Strukturisomere gesucht. Diese werden mit einer geeigneten quantenchemischen Methode optimiert, wobei neben der Geometrie auch das elektrische Dipolmoment und die Polarisierbarkeit gewonnen werden. Aus diesen Daten wird nun durch eine molekulardynamische Simulation ein theoretisches Strahlprofil generiert. Der Vergleich experimenteller und theoretischer Strahlprofile lässt nun Rückschlüsse auf die im Experiment vorliegenden Clusterstruktur zu. Dabei zeigt sich, dass vor allem die Wahl der quantenchemischen Methode nicht einfach ist. Die Frage ob dichtefunktional- oder wellenfunktionsbasierte Methoden geeignet sind, wird in dieser Arbeit ebenso adressiert wie der Einfluss des verwendeten Dichtefunktional. Darüber hinaus wird für Gold- und Bleicluster der Einfluss von relativistischen Effekten diskutiert.

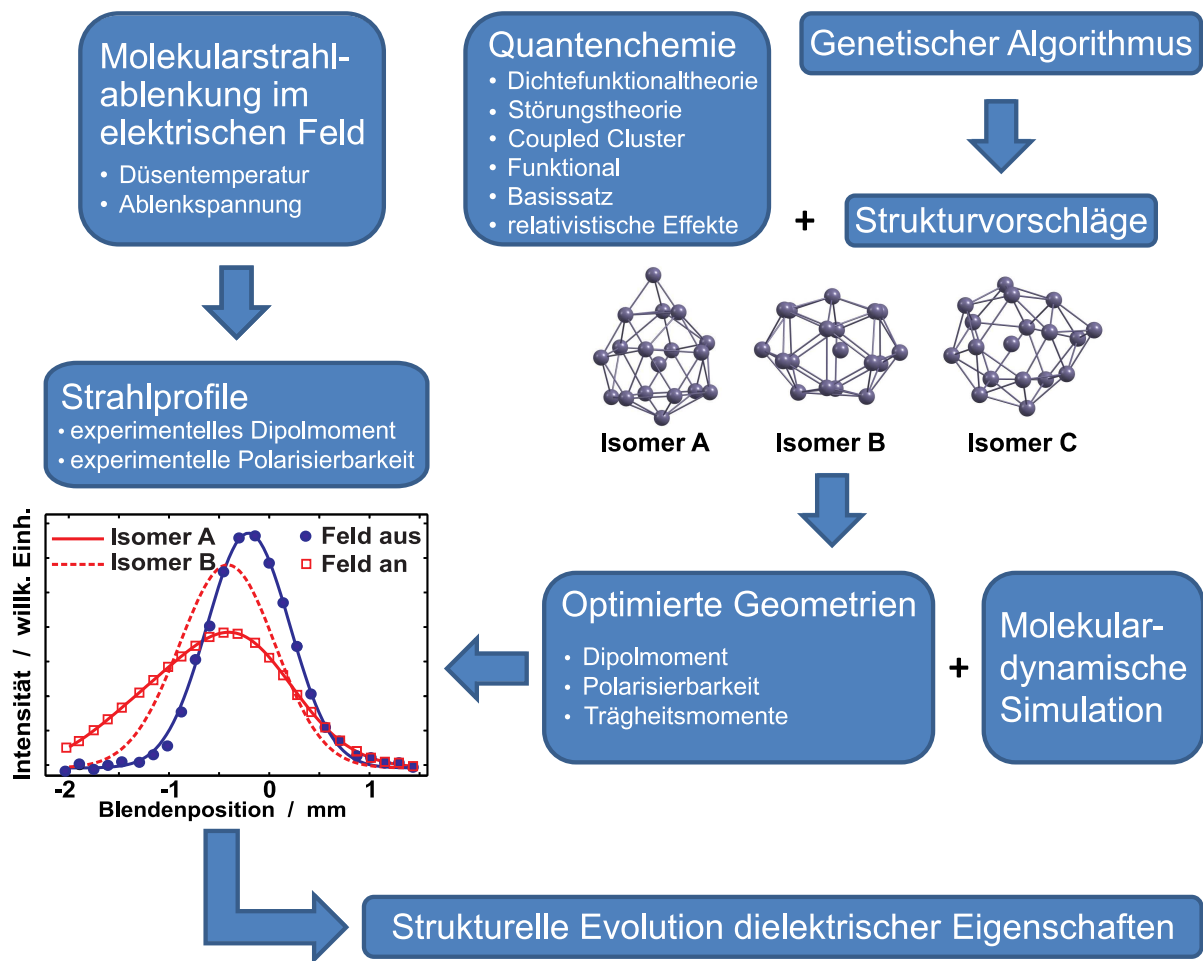
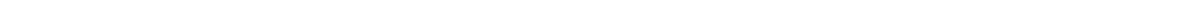


Abbildung 1.1: Prinzipielles Vorgehen zur Untersuchung der strukturellen Entwicklung der dielektrischen Eigenschaften von Clustern.



2 Molekularstrahlableitung im elektrischen Feld

Die Molekularstrahlableitungsexperimente an isolierten Clustern in der Gasphase zur Untersuchung ihrer dielektrischen Eigenschaften werden mit der in Abbildung 2.1 dargestellten Apparatur durchgeführt. Diese Apparatur wurde im Zuge diverser Doktorarbeiten aufgebaut und weiterentwickelt.^[31–33] Zunächst werden in Abschnitt 2.1 der experimentelle Aufbau und das Prinzip der Messung erläutert. Experimentelle Details und theoretische Modelle zur Interpretation der experimentellen Daten sind in den Abschnitten 2.2 und 2.3 diskutiert. Koordinaten im laborfesten System werden mit (X, Y, Z) , Koordinaten im teilchenfesten System mit (x, y, z) bezeichnet.

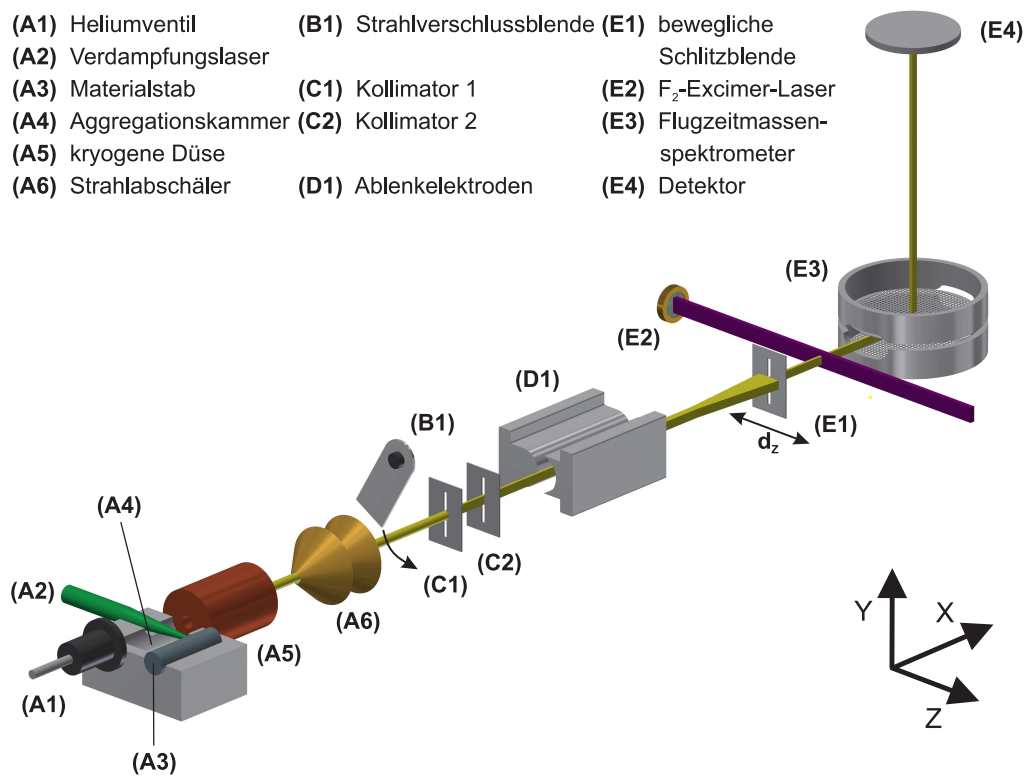


Abbildung 2.1: Schema der Molekularstrahlapparatur. Die Laserverdampfungsquelle (A1)-(A6) ist in Abschnitt 2.2.2 beschrieben. Abschnitt 2.2.3 behandelt die Strahlformung und Ablenkelektroden (C1)-(D1), Details zur Clusterdetektion (E1)-(E4) finden sich in Abschnitt 2.2.4.

2.1 Prinzip der Messung

Das Experiment beginnt mit der Erzeugung der Cluster in einer Laserverdampfungsquelle (A1)-(A4), die mit einer Repetitionsrate von 10 Hz betrieben wird. Die unter Heliumatmosphäre gebildeten Cluster werden durch eine temperierbare Düse (A5) ins Hochvakuum expandiert. Aufgrund der Druckdifferenz kommt es zur Überschallexpansion, wobei durch einen Doppelskimmer (A6) ein Molekularstrahl geformt wird. Im Molekularstrahl weisen alle Cluster eine nahezu einheitliche Translationsrichtung auf, sodass Stoßprozesse fast ausgeschlossen sind und sie als isoliert betrachtet werden können. Der Molekularstrahl passiert nun eine selbstgebaute Strahlverschlusseinheit (B1) zur Messung der Clustergeschwindigkeiten.^[34] Eine Kollimatoreinheit, bestehend aus zwei Schlitzblenden (C1) und (C2), formt den Molekularstrahl auf ein Rechteckprofil, bevor er in die Ablenkeinheit (D1) eintritt. Diese besteht aus zwei Elektroden mit angelegter Spannung. Nach Austritt aus der Ablenkeinheit durchqueren die Cluster eine feldfreie Flugstrecke und erreichen danach eine in Z-Richtung bewegliche Schlitzblende (E1). Hinter der Schlitzblende werden die Cluster mit einem F₂-Excimer-Laser (E2) ionisiert. Schließlich werden die Clusterkationen in einem selbstgebauten Flugzeitmassenspektrometer (E3) nachgewiesen. Das Experiment liefert also Photoionisationsmassenspektren in Abhängigkeit der elektrischen Feldstärke in der Ablenkeinheit und der Position der Schlitzblende.

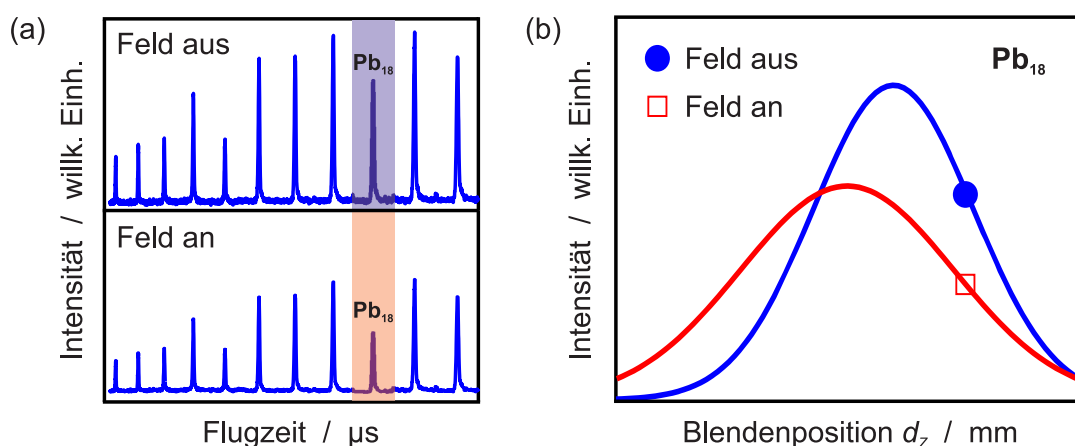


Abbildung 2.2: Zur Messung der Strahlprofile werden Photoionisationsmassenspektren mit und ohne Feld bei verschiedenen Blendenpositionen aufgenommen. (a) Ausschnitt aus den Photoionisationsmassenspektren für Blei-cluster mit und ohne Feld. (b) Strahlprofile mit und ohne Feld für Pb₁₈. Die beiden Datenpunkte werden durch Integration der farblich hinterlegten Massensignale aus (a) erhalten. Die beiden Gaußkurven in (b) deuten den Verlauf der vollständigen Strahlprofile an.

Zur Bestimmung der dielektrischen Eigenschaften der Cluster werden Photoionisationsmassenspektren mit und ohne elektrischem Feld bei verschiedenen Blendenposition d_z aufgenommen. Das prinzipielle Vorgehen ist in Abbildung 2.2 anhand von Pb₁₈ gezeigt. Die Veränderung von d_z erlaubt die Messung der Teilchenzahldichte der Clus-

terspezies aus der relativen Intensität im Photoionisationsmassenspektrum ohne Feld (Abbildung 2.2a). Durch Auftragung der Teilchenzahldichte gegen die Blendenposition wird ein Molekularstrahlprofil ohne Feld $\phi_0(Z)$ erhalten. Dieses kann durch eine Gauß-Funktion mit den Parametern p_1 und p_2 angepasst werden und hat die Form

$$\phi_0(Z) = p_1 \exp\left(-\frac{1}{2} \left(\frac{Z - Z_0}{p_2}\right)^2\right), \quad (2.1)$$

wie in Abbildung 2.2b gezeigt. Wird ein Massenspektrum mit elektrischem Feld aufgenommen, verändert sich die gemessene Intensität (Abbildung 2.2a). Das Strahlprofil bei eingeschaltetem Feld $\phi_1(Z)$ ist ebenfalls in Abbildung 2.2b dargestellt. Um ein typisches Strahlprofil zu erhalten, werden 20 Position jeweils drei mal in zufälliger Reihenfolge angefahren. Insgesamt werden 60 Messpunkte jeweils mit und ohne Feld aufgenommen. Jeder Messpunkt besteht aus 100-200 gemittelten Massenspektren.

Das Strahlprofil mit Feld $\phi_1(Z)$ ist gegenüber dem ohne Feld $\phi_0(Z)$ verbreitert und verschoben. Verantwortlich für diese Verschiebung und Verbreiterung ist die Wechselwirkung der Ladungsverteilung innerhalb des Clusters mit dem äußeren inhomogenen elektrischen Feld. Die Ladungsverteilung innerhalb eines Teilchens kann durch eine Multipolentwicklung dargestellt werden. Das Dipolmoment μ ist der führenden Term dieser Entwicklung für ein neutrales Teilchen, höhere Multipolmomente (Quadrupol, Oktupol,...) können demzufolge vernachlässigt werden. Es kann für ein Teilchen im elektrischen Feld in einer Taylorreihe entwickelt werden.^[35]

$$\mu = \mu_0 + \alpha \cdot \mathbf{E} + \dots \quad (2.2)$$

Der erste Term ist das permanente (feldunabhängige) Dipolmoment mit den Komponenten (μ_x, μ_y, μ_z) , die folgenden Terme hängen von der Feldstärke \mathbf{E} ab. Die statische Dipolpolarisierbarkeit α ist ein realer, symmetrischer Tensor zweiter Stufe. In diesem Experiment reduziert sich α auf den skalaren Teil α , da die Cluster schnell im Feld rotieren und der tensorielle Teil zwei bis drei Größenordnungen kleiner ist als die Diagonalelemente. Höhere, von Hyperpolarisierbarkeiten abhängige, Entwicklungsterme können vernachlässigt werden.^[35] Befindet sich ein Teilchen i in einem äußeren elektrischen Feld E_Z , ändert sich seine potentielle Energie E_i gemäß

$$E_i(E_Z) = -\mu_z E_Z - \frac{1}{2} \alpha E_Z^2. \quad (2.3)$$

Hier ist μ_z die Projektion des Dipolmoments auf die laborfeste Z-Achse und damit eine zeitabhängige Größe. Ein inhomogenes elektrisches Feld verursacht eine der Feldrichtung entgegengesetzte Kraft

$$F_{Z,i} = -\frac{\partial E_Z}{\partial Z} \frac{\partial E_i}{\partial E_Z}, \quad (2.4)$$

die das Teilchen in negative Z-Richtung beschleunigt. Da die Cluster im Molekularstrahl zunächst nur eine Geschwindigkeitskomponente in X-Richtung haben, führt dies zur beobachteten Strahlablenkung. Sie hängt sowohl vom Feldgradienten $\partial E_Z / \partial Z$ als

auch dem Stark-Effekt $\partial E_i / \partial E_Z$ ab. Die im Experiment beobachtete Ablenkung eines Teilchens d_i ist gegeben durch

$$d_i = \frac{A}{m_i v_i^2} \left(\frac{\partial E_i}{\partial E_Z} \right), \quad (2.5)$$

mit der Teilchmasse m_i , der -geschwindigkeit v_i sowie einer Apparaturkonstante A (siehe Abschnitt 2.2.3). Das Strahlprofil mit Feld $\phi_1(Z)$ entspricht nun der Summe über alle Ablenkungen, gewichtet mit der Wahrscheinlichkeit für die jeweilige Ablenkung ρ_i

$$\phi_1(Z) = \sum_i \rho_i(Z) \phi_0(Z - d_i). \quad (2.6)$$

Die Gleichungen 2.3-2.6 zeigen, inwieweit ein externes inhomogenes elektrisches Feld die experimentellen Strahlprofile verändert. Zu ihrer Interpretation sind Modelle für den teilchenspezifischen Stark-Effekt nötig, die in Abschnitt 2.3 beschrieben werden.

2.2 Experimenteller Aufbau

2.2.1 Vakuumsystem

Die Durchführung des beschriebenen Experiments erfordert Hochvakuumbedingungen. Zum einen soll die Anzahl der Stöße von Clustern mit verbliebenen Gasteilchen möglichst gering sein. Zum anderen ist für die Überschallexpansion eine möglichst große Differenz zwischen dem Heliumdruck in der Clusterquelle und dem Hintergrunddruck in der Quellenkammer nötig.

Der Aufbau der Hochvakuumapparatur ist in Abbildung 2.3 maßstabsgetreu gezeigt. Die Laserverdampfungsquelle befindet sich in der Quellenkammer (A), die durch eine Öldiffusionspumpe (Leybold Heraeus, 12000 L/s) evakuiert wird. Das Vorvakuum wird durch eine Wälzkolbenpumpe (Leybold RUVAC) erreicht, die wiederum von einer Drehschieberpumpe evakuiert wird. Durch das gepulste Einspeisen von Helium liegt der Betriebsdruck bei etwa $5 \cdot 10^{-5}$ mbar. Die Kammern (A) und (B) bilden eine differentielle Druckstufe und sind durch einen Strahlabschäler (Durchmesser: 3 mm) verbunden. Kammer (B) wird durch eine Öldiffusionspumpe (Leybold Heraeus, 1200 L/s) evakuiert. In Kammer (C) befinden sich die Kollimatoren, darin wird ein Druck von $5 \cdot 10^{-7}$ mbar erreicht. Kammer (D) enthält die Ablenkeinheit und die feldfreie Flugstrecke. Beide Kammern werden durch Öldiffusionspumpen evakuiert (Edwards Diffstack 250/2000M, 2000 L/s). In Kammer (E) befindet sich die Schlitzblende. Der Excimer-Laser wird durch ein MgF_2 -Fenster (Transmission: 94 % bei 157 nm) eingekoppelt. Eine Turbomolekularpumpe (Varian Turbo-V 3K-T, 2000 L/s) sorgt für einen Enddruck von $1 \cdot 10^{-7}$ mbar in Kammer (E). Der Druck im Bereich von etwa 10^{-7} mbar führt zu einer mittleren freien Weglänge der Teilchen von einigen Dekametern. Da die Apparatur aufgrund der für das Ablenkexperiment entscheidenden Strahlformung und zur Detektion des gemessenen Effekts eine entsprechende Länge aufweisen muss, ist ein niedriger Druck in allen Kammern notwendig.

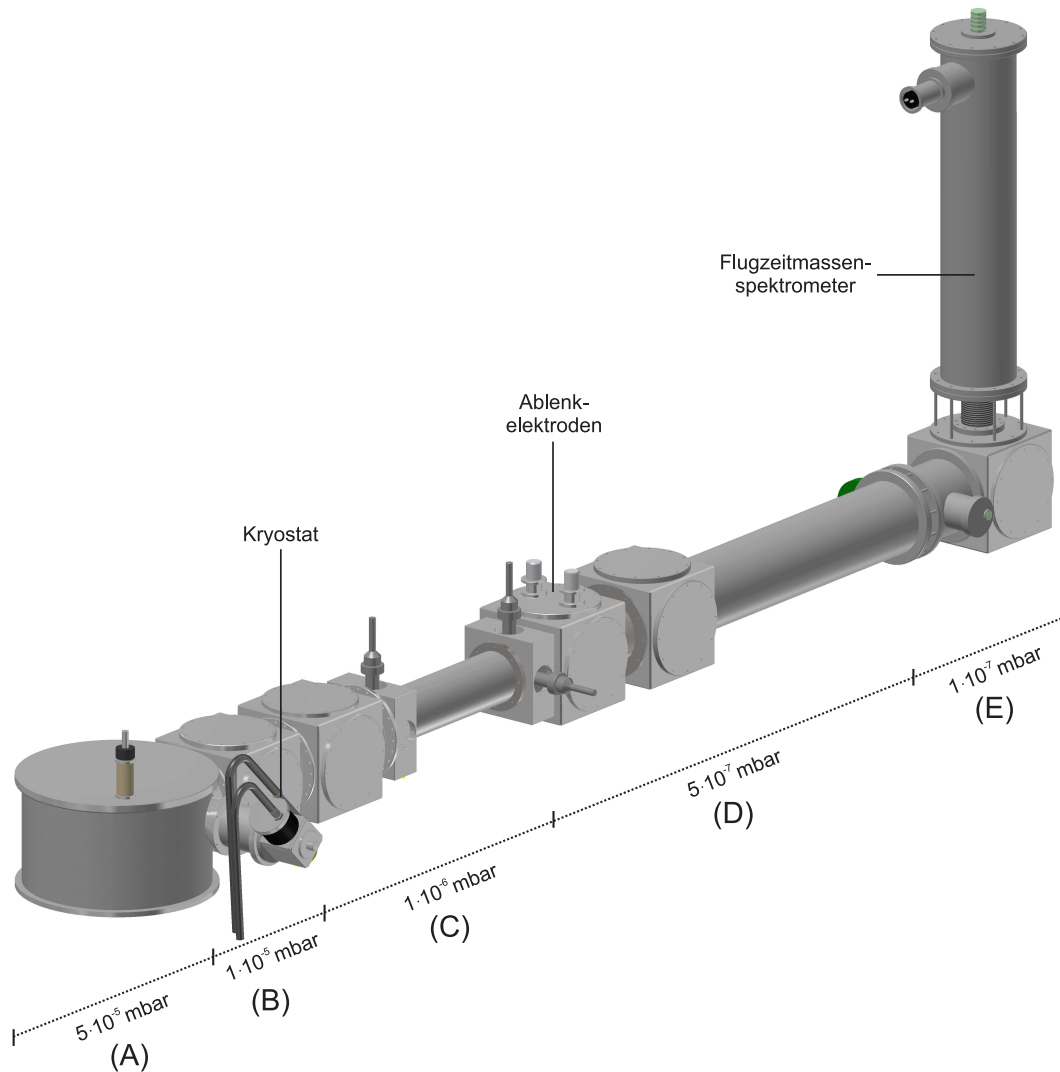


Abbildung 2.3: Vakuumsystem für die Molekularstrahlableitung in maßstabsgetreuer Abbildung. Die Benennung der Kammern erfolgt in Anlehnung an Abbildung 2.1. Unterhalb der Quellenkammer (A), den Kammern (B), (C) und (D) befinden sich Öldiffusionspumpen sowie eine Turbomolekularpumpe unterhalb von Kammer (E). Für die einzelnen Bereiche sind typische Drücke im Betrieb angegeben. Die Apparatur ist von Kammer (A) bis (E) etwa 4500 mm lang, das Flugzeitmassenspektrometer hat eine Höhe von etwa 1800 mm.

2.2.2 Clusterquelle

Die Cluster werden in einer Laserverdampfungsquelle des Smalley-Typs erzeugt.^[36] Als Verdampfungs-laser dient ein Nd:YAG Laser (Spectra Physics Quanta Ray, $\lambda = 1064\text{ nm}$, Pulslänge 8 ns, maximale Pulsleistung 1.5 J), dessen Frequenz durch einen optisch-nichtlinearen Kristall verdoppelt werden kann. Zu Beginn des Experiments wird ein Ventil für 400-800 μs geöffnet und Helium mit einem Druck von 8 bar in die Quelle eingeleitet. Der Laser schießt mit einer Verzögerung von 500-1000 μs und

wird mit einer Linse auf einen zylindrischen Probenstab ($d = 8 \text{ mm}$, $h = 50 \text{ mm}$) aus dem zu untersuchenden Material fokussiert. Zur Gewährleistung einer gleichmäßigen Materialabtragung wird dieser nach jedem Schuss mit Hilfe eines Schrittmotors rotiert und translatiert. Durch den Energieeintrag entsteht ein Plasma, das durch das Helium abgekühlt wird. Es bilden sich Cluster verschiedener Größe und Ladungszustände. Die Verteilung hängt von den gewählten Quellenbedingungen wie Heliumdruck, Laserleistung, -wellenlänge und der zeitlichen Verzögerung zwischen dem Öffnen des Ventils und dem Feuern des Lasers ab. Die Helium-Cluster-Mischung passiert anschließend eine 61 mm lange Düse mit einem Durchmesser von 2 mm. Die ersten 36 mm bestehen aus einem Teflonteil, die übrigen 25 mm aus einem Kupferblock. Dieser kann mit einem Kryostat (Sumitomo Heavy Industries) bis auf 16 K Betriebstemperatur gekühlt werden. Der Wärmeübertrag aus der Umgebung auf die Kupferdüse wird durch einen vorgekühlten Hitzeschild aus Kupfer verhindert. Höhere Temperaturen werden durch ein in der Kupferdüse eingebautes Heizelement erzielt, das durch einen Regler (Lakeshore 325 Temperature Controller) angesteuert wird. Aufgrund der Druckdifferenz der Düse (einige mbar) zur Quellenkammer ($5 \cdot 10^{-5} \text{ mbar}$) kommt es zur adiabatischen Überschallexpansion. Translations- und Rotationstemperatur werden dabei effizient abgekühlt, während die Vibrationstemperatur praktisch unbeeinflusst bleibt. Eine Abkühlung von T_{vib} wird durch die kryogene Düse erreicht und es gilt $T_{\text{Düse}} \approx T_{\text{vib}}$.^[37] Ein doppelter Strahlabschäler ($d_1 = 2 \text{ mm}$, $d_2 = 3 \text{ mm}$) hinter der Düse schneidet den inneren Bereich der expandierten Cluster-Helium-Mischung aus. Es formt sich ein Molekularstrahl.

2.2.3 Strahlformung und Ablenkelektroden

Der Molekularstrahl ist zunächst rund und muss auf ein Rechteckprofil geformt werden, bevor er die Ablenkelektroden passiert. Dies geschieht mit Hilfe von zwei Kollimatoren (Schlitzbreite jeweils $400 \mu\text{m}$), die sich hinter Kammer (C) und vor Kammer (D) befinden. Die Ablenkelektroden zur Erzeugung des inhomogenen elektrischen Felds in Kammer (D) haben die klassische Rabi-*two-wire*-Geometrie^[38] und sind in Abbildung 2.4a gezeigt. Die Elektroden bilden die Äquipotentiallinien eines magnetischen Feldes nach, das von zwei unendlich langen Drähten im Abstand $2a$ ausgeht, durch die in $+X$ bzw. $-X$ -Richtung ein elektrischer Strom fließt. Wird an diese Elektroden eine Potentialdifferenz U angelegt, so bildet sich zwischen ihnen ein inhomogenes elektrisches Feld mit der Feldstärke

$$E_Z = \frac{A}{\sqrt{(Y+a)^2 + Z^2} \sqrt{(Y-a)^2 + Z^2}} \quad (2.7)$$

und dem Gradienten

$$\frac{\partial E_Z}{\partial Z} = -\frac{2A \cdot Z(a^2 + Y^2 + Z^2)}{[(Y+a)^2 + Z^2]^{3/2} [(Y-a)^2 + Z^2]^{3/2}}. \quad (2.8)$$

Der Parameter A kann mit der Potentialdifferenz U und den Elektrodenradien aus dem Zusammenhang

$$U = - \int_a^b E_z dZ = \frac{A}{a} \left[\arctan\left(\frac{a}{b}\right) - \frac{\pi}{4} \right] \quad (2.9)$$

bestimmt werden. Der Radius der konvexen Elektrode a ist 3.8 mm. Da die Äquipotentiallinien in den Punkten $y = \pm a$ ihren Ursprung haben, ist durch die Wahl von a und dem Elektrodenabstand von 1.5 mm b auf 4.0 mm festgelegt. Der Molekularstrahl passiert die Ablenkelektroden bei $1.2a$ in z -Richtung und -0.39 bis $+0.39a$ in y -Richtung. In diesem Bereich ist $\partial E_z / \partial z$ und $E_z \partial E_z / \partial z$ nahezu konstant ($\pm 5\%$), sodass die von den Clustern erfahrene Kraft unabhängig von deren Position im Molekularstrahl ist. Für die weitere Auswertung wird ein apparativer Parameter γ eingeführt.

$$\gamma = \frac{1}{(\Delta U)^2} (l_1^2 + l_1 l_2) \frac{\partial E_z}{\partial z} E_z \quad (2.10)$$

Dieser enthält die Elektrodenlänge l_1 (150 mm) und die Länge der feldfreien Flugstrecke l_2 (1590 mm). Der Parameter γ wurde in früheren Arbeiten für den experimentellen Aufbau mit Hilfe des Bariumatoms zu $(2.8 \pm 0.2) \cdot 10^7 \text{ m}^{-1}$ bestimmt.^[31,32] Da die Kalibrierung mit Barium umfangreiche Änderungen an der Clusterquelle bedarf, wird γ im Rahmen dieser Arbeit anhand der gut bestimmten Polarisierbarkeit von Sn_6 und Sn_7 überprüft. Der genannte Wert wird dabei bestätigt.

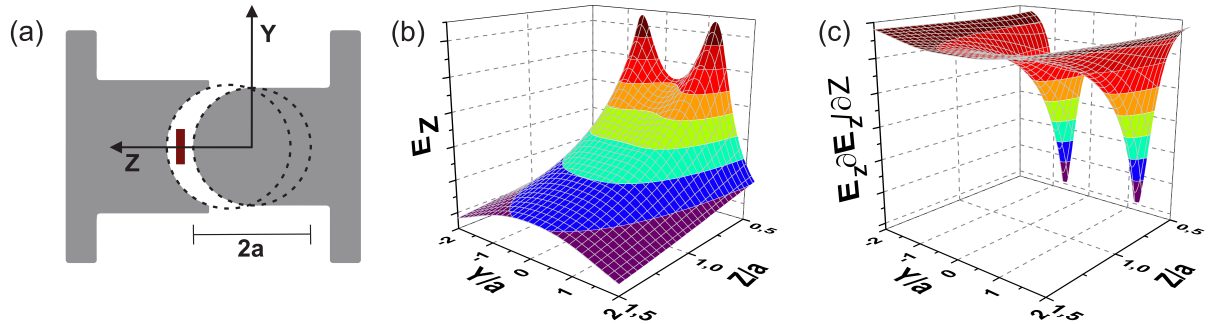


Abbildung 2.4: (a) Ablenkelektroden mit Molekularstrahl (rot) im YZ-Querschnitt. Die konvexe Elektrode hat einen Krümmungsradius $a = 3.8$ mm, die konkave Elektrode $b = 4.0$ mm. Die Kreise der Krümmungsradien schneiden sich bei $(+a, 0)$ und $(-a, 0)$. (b) Verlauf der Feldstärke zwischen den Elektroden gemäß Gl. 2.7. (c) Produkt aus Feldstärke (Gl. 2.7) und Feldgradient (Gl. 2.8).

2.2.4 Flugzeitmassenspektrometer und positionsaufgelöste Detektion

Nach Durchqueren der in Abschnitt 2.2.3 beschriebenen feldfreien Flugstrecke werden die Cluster massen- und positionsaufgelöst detektiert. Die positionsaufgelöste Detektion einer Clusterspezies im Molekularstrahl wird durch eine Schlitzblende gewährleistet (siehe (E1) in Abbildung 2.1, Schlitzmaße: $15 \text{ mm} \times 0.40 \text{ mm}$). Diese kann mittels

eines Schrittmotors an verschiedene Positionen im Molekularstrahl gefahren werden. Die massenaufgelöste Detektion der einzelnen Clusterspezies erfolgt durch ein Wiley-McLaren-Flugzeitmassenspektrometer. Dazu müssen die neutralen Cluster zunächst durch einen F₂-Excimer Laser ((E2), Lambda Physik OPTex, $\lambda = 157\text{ nm}$) ionisiert werden. Der Ionisierungslaser ist bezüglich der untersuchbaren Systeme für dieses Experiment limitierend. Grundsätzlich können keine Cluster untersucht werden, deren Ionisationspotential die Photonenenergie von 7.89 eV übersteigt oder deren Photoionisationsquerschnitt bei dieser Energie zu gering ist. Nach 20 cm treten die Cluster in die Abzugsregion des Flugzeitmassenspektrometers ein und werden durch einen an zwei Nickelnetze angelegten Spannungspuls von 3-4 kV auf den Detektor (E4) beschleunigt. Als Ionendetektoren stehen zwei Varianten zur Verfügung. Zum einen ein Mikrokanalplattendetektor (MCP, *micro channel plate*) in Chevron-Anordnung mit Phosphorschirm (German Imaging and Detector Systems GmbH), zum anderen ein Detektor des Daly-Typs,^[39] bestehend aus einem Even-Cup^[40] mit Szintillatorplatte. In beiden Varianten wird das Ionen- in ein Lichtsignal umgewandelt, das mit einem Photomultiplier (Hamamatsu H11934-200) detektiert wird.

2.3 Cluster im elektrischen Feld

In der Literatur sind verschiedene Modelle zur Beschreibung eines Teilchens im elektrischen Feld bekannt. Störungstheoretische Modelle liefern für den Grenzfall eines rigiden Clusters bei kleinen Feldstärken gute Ergebnisse, sofern bestimmte Bedingungen bezüglich der Geometrie und Rotationstemperatur der Cluster erfüllt sind. Diese werden in Abschnitt 2.3.1 vorgestellt und anhand von Ergebnissen für Bleicluster diskutiert. Eine Beschreibung im Rahmen der klassischen Mechanik hat sich für beliebige Clustergeometrien und Rotationstemperaturen etabliert.^[31,32] Dieses Verfahren wird in Abschnitt 2.3.2 beschrieben und liefert simulierte Strahlprofile, welche schließlich die strukturelle Diskriminierung verschiedener Clusterisomere erlauben. Der Einfluss thermischer Anregungen auf das Ablenkverhalten wird in Abschnitt 2.3.3 diskutiert.

2.3.1 Störungstheorie

Die Störungstheorie erster Ordnung stellt den einfachsten Ansatz zur Interpretation von Strahlprofilen bezüglich ihrer Verschiebung und Verbreiterung dar. Bei kleinen Feldstärken ist die Wechselwirkungsenergie zwischen dem Cluster und Feld $\mu_z E_z$ klein gegenüber der Rotationsenergie E_{rot} . Der Einfluss des äußeren Felds kann als kleine Störung betrachtet werden und die Energie eines sphärisch-symmetrischen Rotators im elektrischen Feld ist^[41,42]

$$E_i \approx E_i^{(0)} + E_i^{(1)} = E_i^{(0)} - \frac{K \cdot M}{J(J+1)} \mu_0 E_z - \frac{\alpha}{2} E_z^2. \quad (2.11)$$

Die Quantenzahl J beschreibt die Länge des Drehimpulsvektors, K und M sind dessen Projektionen auf die molekülfeste z -Achse bzw. die laborfeste Z -Achse.^[31] Der

Term $E_i^{(0)}$ ist die Rotationsenergie des Teilchens ohne Feld und $E_i^{(1)}$ die Korrektur erster Ordnung zur Gesamtenergie. Einsetzen der Ableitung von Gleichung 2.11 nach E_Z in Gleichung 2.5 liefert einen Ausdruck für die Ablenkung eines einzelnen Teilchens i im elektrischen Feld. Unter experimentellen Bedingungen liegt jedoch ein Ensemble an Teilchen vor, sodass der Mittelwert über alle möglichen Rotationszustände gebildet werden muss. Die Annahme einer thermischen Verteilung führt zu der mittleren Ablenkung^[43]

$$\langle d \rangle = \frac{\gamma}{mv^2} \alpha U^2 \quad (2.12)$$

und der Varianz

$$\langle b^2 \rangle = \left(\frac{\gamma}{mv^2} \frac{\mu_0}{3} \cdot U \right)^2. \quad (2.13)$$

Gemäß Gleichung 2.12 und 2.13 ist eine *Verschiebung* des Strahlprofils auf die Polarisierbarkeit, eine *Verbreiterung* auf das permanente Dipolmoment zurückzuführen. Auch wenn die Annahme einer sphärischen Geometrie eine Näherung darstellt, erlaubt dieses Modell eine einfache Analyse der größenabhängigen Trends der Polarisierbarkeiten und Dipolmomente.^[44] Abbildung 2.5 zeigt eine solche Auswertung für Pb_N-Cluster ($N = 8-75$). Die Polarisierbarkeiten (Abbildung 2.5a) schwanken stark in Abhängigkeit der Größe. Für Pb₁₄, Pb₁₈, Pb₂₅, Pb₃₁ und Pb₃₆ werden erhöhte Werte beobachtet. Cluster mit mehr als 40 Atomen zeigen Polarisierbarkeiten, die im Rahmen des Jellium-Modells^[45] interpretiert werden können. Dabei wird angenommen, dass die Cluster metallische Kugeln mit den Eigenschaften des Festkörpers sind. Aufgrund von Tunneleffekten hat die Elektronendichte eine etwas größere Ausdehnung als die metallische Kugel. Dies wird als *Spill-Out*-Effekt bezeichnet.^[46] Der effektive Radius des elektronischen Systems vergrößert sich um eine *Spill-Out*-Länge δ , was gemäß Gleichung 2.14 mit dem Wigner-Seitz-Radius R_{WS} zu einer erhöhten Polarisierbarkeit führt.

$$\alpha/N = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left(R_{WS} + \frac{\delta}{\sqrt[3]{N}} \right)^3 \quad (2.14)$$

Die Länge δ wird durch Anpassen an experimentelle Daten bestimmt und liegt im Bereich des Bohrschen Radius. In Abbildung 2.5a ist dies für Bleicluster ($R_{WS} = 1.943 \text{ \AA}$, $\delta = 0.3 \text{ \AA}$) gezeigt. Die gute Übereinstimmung von Jellium-Modell und Experiment für große Bleicluster zeigt, dass deren Polarisierbarkeiten bereits im Modell einer metallischen Kugel verstanden werden können. Trotz der guten Übereinstimmung für größere Cluster können die Resultate für kleinere Cluster nicht reproduziert werden. Wie bereits angedeutet, haben einige Cluster stark erhöhte Polarisierbarkeiten gegenüber dem Jellium-Modell, während andere systematisch niedriger liegen. Theoretische Werte für die Polarisierbarkeiten aus Dichtefunktionaltheorie-Rechnungen bis Pb₂₅ liegen zwischen dem Festkörper- und dem Jellium-Wert. Sie zeigen nur eine geringfügige Größenabhängigkeit.^[47] Abgesehen von Pb₁₄ und Pb₁₈ liegen die theoretischen Werte im Rahmen des experimentellen Fehlers oder sind etwas größer (siehe dazu den Detailausschnitt in Abbildung 2.5a). Abbildung 2.5b zeigt die gemessenen Dipolmomente

im gleichen Größenbereich. Für Pb_N ($N \geq 40$) werden im Rahmen des experimentellen Fehlers keine Dipolmomente beobachtet, was zum Modell einer metallischen Kugel passt. Darunter zeigen Pb_{12} , Pb_{14} , Pb_{18} , Pb_{31} und Pb_{36} signifikante Dipolmomente. Bis Pb_{25} werden diese von theoretischen Vorhersagen weitgehend bestätigt. Hat ein Teilchen ein großes Dipolmoment oder eine niedrige Rotationstemperatur, muss die für die Beschreibung nach Störungstheorie erster Ordnung getroffenen Annahme, dass $\mu_z E_z$ klein gegenüber E_{rot} ist, revidiert werden. Das Dipolmoment ist im Mittel in Feldrichtung öfter anzutreffen als entgegen der Feldrichtung. Dies führt zu einem Beitrag des Dipolmoments zur Polarisierbarkeit, der mit Störungstheorie zweiter Ordnung berücksichtigt werden kann. Gemäß dem entsprechenden Energieausdruck für einen symmetrischen Rotator mit der Rotationskonstanten B ^[42]

$$E_i^{(2)} = \frac{\mu_0^2 E_z^2}{2Bh} \left\{ \frac{(J^2 - K^2)(J^2 - M^2)}{J^3(2J-1)(2J+1)} - \frac{[(J+1)^2 - K^2](J+1)^2 - M^2}{(J+1)^3(2J+1)(2J+3)} \right\} \quad (2.15)$$

ergibt sich die beobachtete Ablenkung nach ^[48]

$$\langle d \rangle = \frac{\gamma}{mv^2} \left(\alpha + z(\kappa) \frac{\mu_0^2}{k_B T_{\text{rot}}} \right) U^2. \quad (2.16)$$

Der Dipolbeitrag zur Polarisierbarkeit hängt neben der Rotationstemperatur auch von einer Geometriefunktion $z(\kappa)$ ab. ^[48] Der Geometriefaktor kann in Abhängigkeit des Ray-Asymmetrie-Parameters κ Werte zwischen $(-1/3 + \pi)$ und $+1/3$ annehmen; für einen sphärischen Kreisel beträgt er $2/9$. ^[48] In Abbildung 2.5a ist der Beitrag des permanenten Dipolmoments zur Polarisierbarkeit nach Störungstheorie zweiter Ordnung als rote gestrichelte Linie dargestellt. Für α werden die Werte der metallischen Kugel zu Grunde gelegt. Die Rotationstemperatur T_{rot} beträgt 30 K und ist damit deutlich höher als in früheren Arbeiten. Die gemessenen Polarisierbarkeiten können für einige Cluster (Pb_{12} , Pb_{14} , Pb_{18} , Pb_{31}) mit Störungstheorie zweiter Ordnung qualitativ erklärt werden, auf andere Spezies (Pb_{25} , Pb_{36}) trifft dies jedoch nicht zu.

Die Störungstheorie ist demnach in der Lage größenabhängige Trends qualitativ zu beschreiben. Eine quantitative Interpretation ist jedoch nicht möglich, da Abweichungen von der sphärischen Geometrie nicht berücksichtigt werden. Des Weiteren besteht die experimentell bestimmte Polarisierbarkeit aus einem Polarisierbarkeits- und einem struktur-, temperatur- und dipolmomentabhängigen Term. Eine Extrahierung der strukturellen Information ist demzufolge nur möglich, wenn die anderen Größen bereits bekannt sind. Um strukturelle Informationen aus den Ablenkmessungen zu gewinnen, muss also die Rotation eines Teilchens beliebiger Geometrie im elektrischen Feld ohne Beschränkungen bezüglich der Feldstärke und der Rotationstemperatur simuliert werden. Ein solches Verfahren wird im folgenden Abschnitt vorgestellt.

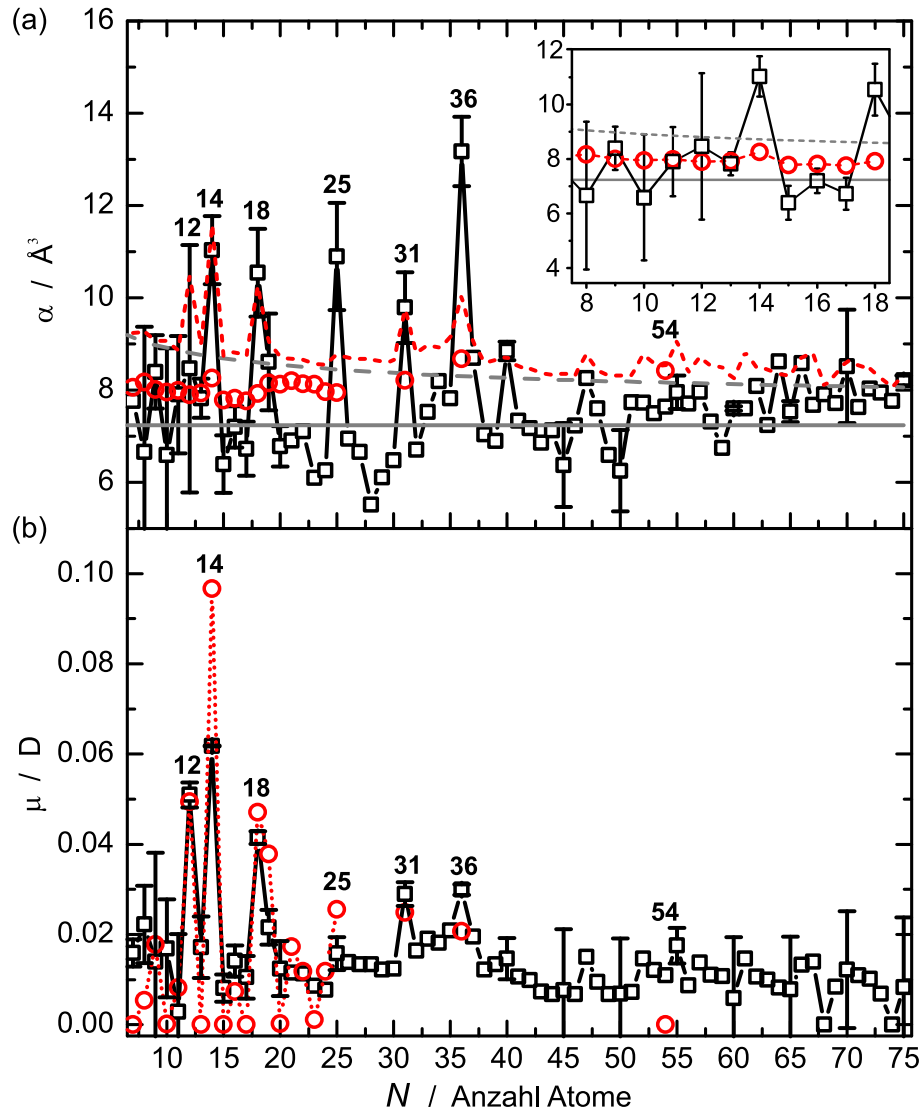


Abbildung 2.5: (a) Gemessene Polarisierbarkeiten pro Atom für Pb_N ($N = 8-75$) bei $T_{\text{Düse}} = 30 \text{ K}$ (schwarze Quadrate). Der Bereich von Pb_N ($N = 8-18$) ist vergrößert dargestellt. Die Polarisierbarkeit einer metallischen Kugel aus Bleiatomen mit einem *Spill-Out*-Radius von 0.3 \AA ist als graue gestrichelte Linie gegeben. Die durchgezogene graue Linie stellt die Polarisierbarkeit des Festkörpers dar (7.23 \AA^3). Unter Berücksichtigung des permanenten Dipolmoments (Werte aus (b)) nach Störungstheorie zweiter Ordnung ergeben sich die als rote gestrichelte Linie dargestellten Werte (sphärische Geometrie, $T_{\text{rot}} = 30 \text{ K}$). Rote Kreise symbolisieren Werte aus Dichtefunktionaltheorie-Rechnungen für Strukturen, die experimentell aufgeklärt werden konnten bzw. für das mutmaßliche globale Minimum (s. Kapitel 4, Publikationen 4 und 5). (b) Dipolmomente pro Atom für Bleicluster bei 30 K (schwarze Quadrate). Werte aus Dichtefunktionaltheorie-Rechnungen sind als rote Kreise dargestellt (Strukturen wie in (a)).

2.3.2 Klassischer Rotator

Störungstheoretische Ansätze erreichen ihre Grenzen, wenn entweder die Näherung $\mu_Z E_Z \ll E_{\text{rot}}$ nicht mehr erfüllt ist oder die Abweichung der Clustergeometrie von einem symmetrischen Rotator zu stark wird. Die hier betrachteten Cluster haben typischerweise mittlere Trägheitsmomente I von etwa $10^{-43} \text{ kg} \cdot \text{m}^2$ und eine Rotationstemperatur T_{rot} von etwa 30 K, sodass Rotationszustände bis $J \approx \sqrt{3k_B T_{\text{rot}} I / \hbar^2} \approx 100$ besetzt sind. Diese hohen Rotationsquantenzahlen rechtfertigen eine klassische Beschreibung des Problems als starrer Kreisel im elektrischen Feld. Das externe Feld greift am Dipolmoment μ des starren Kreisels an und verursacht ein Drehmoment

$$\mathbf{D} = \mu \times \mathbf{E}, \quad (2.17)$$

dessen Komponenten im körperfesten Koordinatensystem durch die Euler-Gleichungen beschrieben werden.^[49]

$$D_x = I_x \left(\frac{d\omega_x}{dt} \right) + (I_z - I_y) \omega_z \omega_y \quad (2.18)$$

$$D_y = I_y \left(\frac{d\omega_y}{dt} \right) + (I_x - I_z) \omega_x \omega_z \quad (2.19)$$

$$D_z = I_z \left(\frac{d\omega_z}{dt} \right) + (I_y - I_x) \omega_y \omega_x \quad (2.20)$$

Hier sind $I_{x,y,z}$ die Diagonalelemente des Trägheitstensors \mathbf{I} und $\omega_{x,y,z}$ die Winkelgeschwindigkeiten. Aufgrund der Rotationsbewegung ändert sich die Orientierung des Teilchens gegenüber dem externen Feld und damit die effektive Feldstärke, die auf das Teilchen wirkt. Die Orientierung des körperfesten zum laborfesten Koordinatensystem ist über drei Euler-Winkel ψ , ϕ , und θ gegeben. Labor- und Körperkoordinaten sind durch die Transformationsmatrix \mathbf{A} miteinander verknüpft (Standard-x-Konvention).^[49]

$$\mathbf{A} = \begin{pmatrix} \cos \psi \cos \phi - \cos \theta \sin \phi \sin \psi & \cos \psi \sin \phi + \cos \theta \cos \phi \sin \psi & \sin \psi \sin \theta \\ -\sin \psi \cos \phi - \cos \theta \sin \phi \cos \psi & -\sin \psi \sin \phi + \cos \theta \cos \phi \cos \psi & \cos \psi \sin \theta \\ \sin \theta \sin \phi & -\sin \theta \cos \phi & \cos \theta \end{pmatrix} \quad (2.21)$$

Die Euler-Winkel hängen mit der Rotationsgeschwindigkeit im Laborkoordinatensystem über drei Differentialgleichungen zusammen.

$$\frac{d\phi}{dt} = -\omega_x \frac{\sin \phi \cos \theta}{\sin \theta} + \omega_y \frac{\cos \phi \cos \theta}{\sin \theta} + \omega_z \quad (2.22)$$

$$\frac{d\theta}{dt} = \omega_x \cos \phi + \omega_y \sin \phi \quad (2.23)$$

$$\frac{d\psi}{dt} = \omega_x \frac{\sin \phi}{\sin \theta} - \omega_y \frac{\cos \phi}{\sin \theta} \quad (2.24)$$

Dieses System aus sechs gekoppelten Differentialgleichungen legt bei gegebenen Anfangsbedingungen ($\phi_0, \theta_0, \psi_0, \omega_{x,0}, \omega_{y,0}, \omega_{z,0}$) alle Werte des Systems zu einem beliebigen Zeitpunkt t fest. Allerdings treten für die Gleichungen 2.22-2.24 für $\theta = \{0, \pi\}$ Polstellen auf, sodass sie divergieren. Dieses Problem kann durch Transformation in Quaternionen umgangen werden.^[50] Dadurch wird die Lösung des Gleichungssystems mit einem Predictor-Corrector-Algorithmus möglich.^[51]

Die Simulation erfordert Werte für die Größen (I_x, I_y, I_z) und (μ_x, μ_y, μ_z) , welche aus quantenchemischen Rechnungen erhalten werden (s. Kapitel 3). Zu Beginn der Simulation wird mit einem Metropolis-Monte-Carlo-Algorithmus ein Ensemble von Startzuständen bei einer vorgegebenen Rotationstemperatur ausgewählt. Typischerweise besteht das Ensemble aus 2500 Zuständen und wird zur Vermeidung einer Polarisierung ohne Feld um die gleiche Anzahl an Spiegelzuständen (gleiche Energie, invertierte Orientierung) ergänzt. Für jeden Zustand werden die Gleichungen 2.22-2.24 und 2.18-2.20 für ein zeitlich zunehmendes Feld numerisch gelöst, was zu einem zeitlich gemittelten Dipolmoment $\langle \mu_z \rangle_i$ für jeden Zustand i führt. Gemäß

$$d_i = \frac{A}{m_i v_i^2} (\langle \mu_z \rangle_i + \alpha E_Z) \quad (2.25)$$

kann die Ablenkung eines Teilchens im Zustand i berechnet werden. Daraus ergibt sich die Wahrscheinlichkeit $\rho(d_i)$ für ein Teilchen mit der Ablenkung d_i . Aus Gleichung 2.6 kann das Strahlprofil mit elektrischem Feld Φ_1 bestimmt werden, sofern neben $\rho(d_i)$ und d_i das Strahlprofil ohne Feld Φ_0 bekannt ist. Beispiele für auf diesem Wege simulierten Strahlprofile finden sich in Kapitel 4 für Blei- und Siliciumcluster in den Publikationen 1, 4 und 5. Die Simulation wird mit einem in MATLAB^[52] implementierten Programm durchgeführt. Weiterführende Details und die Leistungsfähigkeit des Programms sind in anderen Arbeiten ausführlich diskutiert.^[31,32,53]

2.3.3 Flexible Cluster

Die quantitative Interpretation von Molekularstrahlablenkmessungen ist für starre Systeme im Rahmen der ausgeführten klassischen und quantenmechanischen Modelle möglich. Dies erlaubt, wie im letzten Kapitel ausgeführt, die Strukturaufklärung von Clustern. Bei höheren Düsentemperaturen bzw. für Cluster mit weichen Schwingungsmoden ist die Annahme eines starren Systems unter Umständen nicht mehr gerechtfertigt. Im Rahmen dieser Arbeit wurden Experimente bei Düsentemperaturen von 30 K durchgeführt. Da die Schwingungstemperatur T_{vib} ungefähr der Düsentemperatur $T_{\text{Düse}}$ entspricht, können unter experimentellen Bedingungen Schwingungen von bis zu 30 cm^{-1} thermisch angeregt sein. Cluster schwerer Elemente haben häufig Normalmoden in diesem Bereich. Der Einfluss einer angeregten Schwingung kann im Rahmen der klassischen Mechanik anhand eines einfachen Modells abgeschätzt werden. Die Schwingung führt zur zeitlichen Änderung des Dipolmoments, sodass die Euler-Gleichungen folgende Form haben:

$$D_x = \frac{d(I_x(t)\omega_x)}{dt} + (I_z(t) - I_y(t))\omega_z\omega_y. \quad (2.26)$$

Ausgehend von Gleichung 2.26 wird ein Ausdruck für die zeitliche Änderung des Trägheits- und Dipolmoments benötigt. Dieser kann durch Berechnen des Trägheitsmoments einer entlang einer Normalmode ausgelenkten Geometrie bestimmt werden. Die zeitliche Änderung des Trägheitsmoments kann näherungsweise durch den Ausdruck in Gleichung 2.27 beschrieben und in die Molekulardynamiksimulation aus Abschnitt 2.3.2 integriert werden.^[53] Analoge Ausdrücke existieren für die zeitliche Änderung von I_y und I_z .

$$\frac{dI_x(t)}{dt} = -4\pi \nu A_x \sin(2\pi \nu t) \cos(2\pi \nu t) \quad (2.27)$$

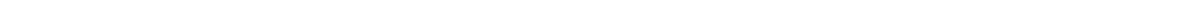
Hier ist ν die Frequenz der betrachteten Normalmode und A_x deren Amplitude, die durch T_{vib} bestimmt ist. Die relative Änderung der Trägheitsmomente beträgt typischerweise 1-2%. Für die zeitliche Änderung des Dipolmoments lässt sich ein entsprechender Ausdruck formulieren.^[53] Wird die Symmetrie des Clusters durch die Auslenkung verändert, führt dies zu zusätzlichen Komponenten des Dipolmoments, die von null verschieden und zeitabhängig sind. Simulationen der Dipolmomentverteilungsfunktionen für ein flexibles Teilchen mit zeitabhängigen Trägheits- und Dipolmoment zeigen, dass erst bei hohen Rotationstemperaturen (100 K) die Ausrichtung des Dipolmoments im Feld durch die fluktuierenden Trägheits- und Dipolmomente beeinflusst wird.^[53] Es wird also erwartet, dass die Anregung einer harmonischen Schwingungsmode bei niedrigen Rotationstemperaturen keinen messbaren Einfluss auf das Ablenkverhalten hat, sofern die Änderungen von μ und I entlang der Normalcoordinate klein sind. Dieses Modell vernachlässigt allerdings Effekte, wie Rotations-Schwingungskopplung und Anharmonizitäten, die für das Ablenkverhalten relevant sein können.^[54]

Das Ablenkverhalten im elektrischen Feld ändert sich erheblich, wenn die Cluster zunehmend thermisch angeregt sind. Im Grenzfall einer starken thermischen Anregung kommt es zur vollständigen Relaxation des Dipolmoments im elektrischen Feld. Dem Cluster stehen hier sehr viele Freiheitsgrade (Vibrationen und Isomerisierungen) zur Verfügung, die als internes Wärmebad für das fluktuierende Dipolmoment dienen. Die Strahlverbreiterung verschwindet und nur eine erhöhte Polarisierbarkeit wird beobachtet. In Analogie zum Langevin-Debye-Modell für kondensierte Phasen ergibt sich die Polarisierbarkeit α_{LD} für den Fall eines schwachen Felds nach Gleichung 2.28.

$$\alpha_{\text{LD}} = \alpha + \frac{\langle \mu^2 \rangle}{3k_B T_{\text{int}}} \quad (2.28)$$

Dabei ist T_{int} die interne Temperatur des Clusters und $\langle \mu^2 \rangle$ das zeitlich gemittelte Quadrat des fluktuierenden Dipolmoments. Ein solches Ablenkverhalten ist in der Literatur für reine sowie dotierte Wassercluster,^[29,55] Lithium-Fulleren-Komplexe^[28] und Metallcluster^[43,56] beschrieben. Im Rahmen dieser Arbeit konnte es für Siliciumcluster bei 300 K in guter Übereinstimmung mit Werten für α und μ_0 aus quantenchemischen Rechnungen für die mutmaßlich energetisch am niedrigsten liegenden Isomere beobachtet werden (s. Kapitel 4, Publikation 2). Auch wenn Gleichung 2.28 für viele Beispiele eine qualitative Interpretation des Ablenkverhaltens erlaubt, bleibt eine quanti-

tative Auswertung von Strahlprofilen jenseits der Starren-Rotator-Näherung schwierig. Neben den statischen Eigenschaften der Cluster müssen auch anharmonische Schwingungen und Isomerisierungen modelliert werden. Ist der Konformationsraum eines Clusters bekannt, kann das mittlere Dipolmoment mit Hilfe von Monte-Carlo-Simulationen bei gegebener Temperatur erfasst werden. Dies erlaubt die Auswertung von Strahlprofilen, die nicht im Rahmen des Langevin-Debye-Modells interpretiert werden können.^[27] Ein neuer Ansatz kombiniert quantenchemische Rechnungen mit empirischen Potentialen, um temperaturinduzierte Dipolmomente in kleinen Zinnclustern zu beschreiben.^[57] Der Aufwand zur Interpretation dieser Ablenkmessungen ist enorm und bisher nur für ausgewählte kleine Systeme möglich. Nichtsdestotrotz geben diese Untersuchungen einen interessanten Einblick in das dynamische Verhalten von Clustern abseits der Hoch- und Tieftemperaturgrenzfälle.



3 Theoretische Methoden

In Kapitel 2 wurde die Molekularstrahlablenkung im elektrischen Feld als experimentelle Methode sowie Modelle zu deren Interpretation vorgestellt. Mit der in Abschnitt 2.3.2 beschriebenen Molekulardynamiksimulation können für verschiedene Clusterisomere theoretische Strahlprofile generiert werden. Durch den Vergleich simulierter und experimenteller Strahlprofile kann die im Experiment vorliegende Clusterstruktur aufgeklärt werden.^[58] Dieses Verfahren benötigt neben der experimentellen Strahlprofile mehrere Parameter, die aus quantenchemischen Rechnungen gewonnen werden müssen. Zunächst werden Strukturkandidaten ermittelt, deren Auftreten unter experimentellen Bedingungen plausibel ist. Dazu wird die $3N$ -dimensionale Potentialhyperfläche einer Clusterspezies aus N Atomen auf lokale Minima abgesucht. Dies erfolgt mit einem Genetischen Algorithmus, der in Abschnitt 3.1 vorgestellt wird. Die erhaltenen Clustergeometrien werden mit Hilfe quantenchemischer Methoden optimiert, um möglichst präzise Bindungsabstände, Dipolmomente und Polarisierbarkeiten zu erhalten. Darüber hinaus können weitere Eigenschaften berechnet werden, die Aussagen über die Metallizität von Clustern zulassen wie beispielsweise Energielücken. Die Auswahl der Methode ist hierbei entscheidend, aber nicht einfach. Quantenchemische Methoden und ihre Problematik werden in Abschnitt 3.2 anhand von Beispielen diskutiert.

3.1 Genetischer Algorithmus

Die Simulation von Strahlprofilen erfordert die Kenntnis der geometrischen Struktur der Cluster sowie ihrer dielektrischen Eigenschaften. In Clustern entsprechen die Bindungsverhältnisse in der Regel nicht denen des Festkörpers und sind für Spezies mit vielen Atomen auch nicht mehr durch chemische Intuition zu erfassen. Um energetisch niedrig liegende Isomere zu finden, sind also Algorithmen notwendig, welche die $3N$ -dimensionale Potentialhyperfläche absuchen. Dabei werden nach bestimmten Mustern mögliche Strukturkandidaten erzeugt und mit Hilfe semiempirischer Potentiale oder Dichtefunktionaltheorie (DFT) lokal optimiert. Die Suche ist abgeschlossen, wenn der Algorithmus im Rahmen gegebener Kriterien keine energetisch niedriger liegende Struktur mehr findet. In dieser Arbeit wird der Birmingham Cluster Genetic Algorithm (BCGA)^[59] in seiner Ebene-Wellen-DFT-Version^[60] verwendet. Ebene-Wellen-DFT (pwSCE, *plane wave self consistent field*) bietet eine effiziente Möglichkeit die erzeugten Clusterstrukturen mit guter Genauigkeit zu optimieren. Für große Blei-cluster kommt eine Weiterentwicklung, der sogenannte *pool*-BCGA, zum Einsatz. Die Funktionsweise des *pool*-BCGA wird hier kurz skizziert, detaillierte Beschreibungen mit ausführlichen Tests der Leistungsfähigkeit des Programms finden sich in der Literatur.^[61]

Zu Beginn eines GA-Suchlaufs wird eine Datenbank (*pool*) mit einer bestimmten Anzahl zufällig generierter Strukturen erstellt. Eine Subroutine wählt nun eine die-

ser Strukturen aus. Handelt es sich dabei, wie zu Beginn des Suchlaufs immer, um eine zufällig erzeugte Struktur, wird diese mit pwDFT lokal optimiert. Anderenfalls werden mit den Strukturen Paarungs- und Mutationsoperationen durchgeführt.^[62] Für bimetallische Systeme sind außerdem Atomaustausch-Mutationen relevant, wobei nicht die Clusterstruktur, sondern nur die Position verschiedener Atome getauscht wird, um neue Homotope zu erzeugen. Welche Operation mit welcher Wahrscheinlichkeit durchgeführt wird, kann über entsprechende Parameter gesteuert werden.^[59] Diese Strukturen werden anschließend ebenfalls lokal optimiert. Die lokal optimierten Strukturen werden bezüglich ihrer relativen Energie mit anderen Clustern in der Datenbank verglichen. Strukturen mit niedriger relativer Energie ersetzen energetisch hochliegende Isomere. Um eine Akkumulation gleicher Strukturen in der Datenbank zu vermeiden, werden Strukturen, die neben einer ähnlichen relativen Energie auch ähnliche Trägheitsmomente aufweisen, verworfen. Dieser Vorgang wird nun mehrfach wiederholt. Der BCGA-Suchlauf ist beendet, wenn sich die Energie des am niedrigsten liegenden Isomers über eine gewisse Anzahl von Strukturen in einem Rahmen von etwa 10^{-3} eV nicht mehr ändert. Dies in der Regel nach 500 bis 1000 optimierten Strukturen der Fall ist. Diese Struktur stellt das (mutmaßliche) globale Minimum (GM) dar. Der Vorteil des *pool*-BCGA gegenüber älteren Implementierungen besteht in der Möglichkeit mehrere Subroutinen gleichzeitig und unabhängig voneinander an dem Optimierungsproblem arbeiten zu lassen. Dies vermeidet Wartezeiten und führt zur einer besseren Nutzung der Rechenleistung.

Abbildung 3.1 zeigt die Ergebnisse eines BCGA-Suchlaufs für die Systeme Sn_NAu ($N = 9-13$). Die energetische Reihenfolge und Bindungsabstände aus pwSCF-Rechnungen stellt häufig nur eine erste Abschätzung dar und es ist deshalb notwendig, die erhaltenen Strukturen mit anderen Methoden erneut lokal zu optimieren. Aus diesem Grund ist es auch nicht ausreichend nur das aus dem BCGA erhaltene GM zu betrachten, sondern es ist in jedem Fall notwendig alle Strukturen, die innerhalb eines Energiebereichs von 0.2-0.5 eV oberhalb des GM liegen, weiter zu berücksichtigen. Dies können für manche Cluster zehn oder mehr Strukturen sein, was die weitere Geometrieoptimierung entsprechend umfangreich macht. Im Folgenden werden die dazu herangezogenen quantenchemischen Methoden kurz beschrieben.

3.2 Quantenchemie

Quantenchemische Methoden spielen für die Interpretation der experimentellen Molekularstrahlablenkexperimente eine zentrale Rolle. Erstens werden die aus dem GA-Suchlauf gewonnenen Strukturen auf höherem theoretischen Niveau als pwSCF lokal optimiert. Dies führt zu genaueren Bindungswinkeln und -abständen und damit zu besseren Trägheitsmomenten. Das ist für die Simulation der Strahlprofile (vgl. Abschnitt 2.3.2) entscheidend. Zweitens werden die Komponenten des elektrischen Dipolmoment berechnet, die für das Ablenkverhalten eines Clusters maßgeblich sind. Drittens wird die Polarisierbarkeit ermittelt, die allerdings am wenigsten empfindlich gegenüber der Geometrie und der verwendeten Methode ist. Im Rahmen dieses Abschnitts kann kein umfassender Einblick in die Methoden gegeben werden und es sei deshalb auf einige Bücher und Übersichtsartikel verwiesen.^[63–65] Stattdessen sollen hier die konzeptionellen Grundlagen skizziert werden, die nötig sind um zu verstehen, warum welche

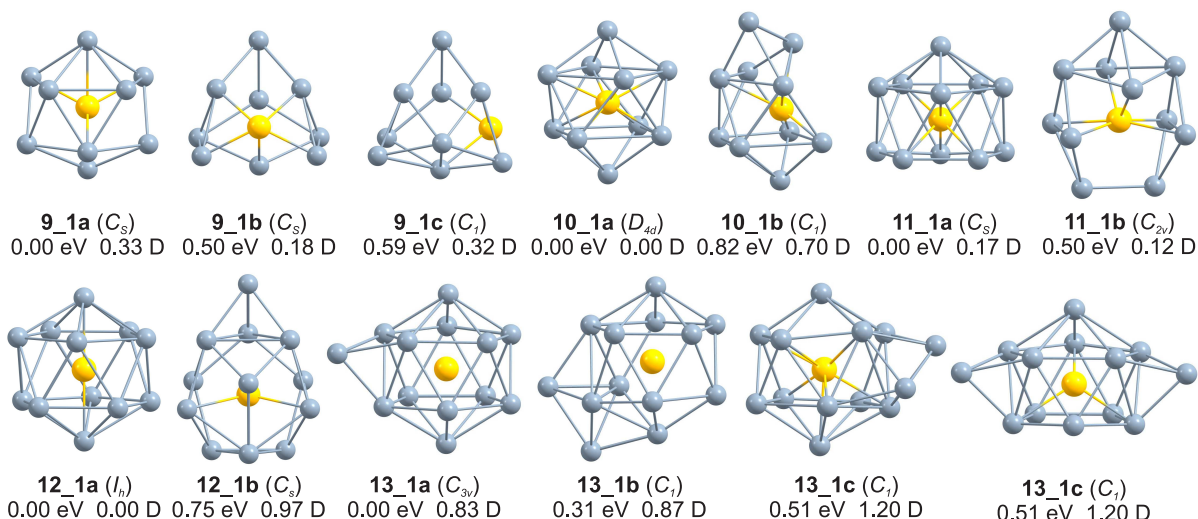


Abbildung 3.1: Strukturen von Sn_NAu ($N = 9-13$) Clustern. Es sind jeweils die Isomere unterhalb von 0.6 eV bzw. die zwei am niedrigsten liegenden gezeigt. Die Strukturen sind bereits auf DFT-Niveau lokal optimiert (TPSS, def2-TZVPP, def2-ecp). Neben den relativen Energien sind auch die Punktgruppen und Dipolmomente angegeben. Die Isomere 9_1b und 9_1c sind Beispiele für ein Homotopenpaar. Für Cluster mit mehr als zehn Zinnatomen werden endohedrale Struktur motive stark bevorzugt. Die Strukturen von Sn_{N-1}Au unterscheiden sich deutlich von den entsprechenden Sn_N -Clustern. Diese haben Strukturen, die aus mehrfach überkappten trigonalen Prismen bestehen und kein Zentralatom besitzen.^[43]

Methode für welche Fragestellung ausgewählt wurde. Neben der DFT werden auch einige wellenfunktionsbasierte Methoden beschrieben. Im letzten Abschnitt dieses Kapitels wird der Einfluss relativistischer Effekte diskutiert, die vor allem für Gold- und Bleicluster eine entscheidende Rolle spielen.

3.2.1 Dichtefunktionaltheorie

Die DFT hat sich aufgrund ihrer hohen Effizienz, d.h. Genauigkeit im Vergleich zum Rechenaufwand, in den letzten Jahrzehnten zur wichtigsten quantenchemischen Methode in der Chemie entwickelt. Die zentrale Größe ist die Einelektronendichte $\rho(\mathbf{r})$. Gemäß der Theoreme von Hohenberg und Kohn kann jedem $\rho(\mathbf{r})$ die Energie eines Mehrelektronensystems E im Grundzustand eindeutig zugeordnet werden, sodass sich E als Funktional der Einelektronendichte ausdrücken lässt.

$$E[\rho] = T[\rho] + \int v_{\text{ext}}\rho(\mathbf{r})d^3r + V_{\text{ee}} \quad (3.1)$$

Dieser Ausdruck wird für die exakte Dichte minimal. Die starre Konfiguration der Kerne legt das externe Potential v_{ext} fest. Leider ist die Form des Funktionals für die kinetische

Energie $T[\rho]$ und die Elektron-Elektron-Wechselwirkung V_{ee} unbekannt. Die Einführung eines Hilffsystems aus N nicht-wechselwirkenden Elektronen mit der gleichen Elektronendichte nach Kohn und Sham (KS) führt zu einem modifizierten Ausdruck für die Energie.

$$E[\rho] = T_{KS}[\rho] + \int v_{\text{ext}}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d^3r + E_J[\rho] + E_{XC}[\rho] \quad (3.2)$$

Für die kinetische Energie des Hilffsystem $T_{KS}[\rho]$ und die Coulombenergie lassen sich exakte Ausdrücke formulieren, sodass alle unbekannten Terme in $E_{XC}[\rho]$ zusammengefasst sind. Dies sind die Korrektur zur kinetischen Energie, die nicht-klassischen Beiträge zur Elektron-Elektron-Wechselwirkung und die Korrektur zur Selbstwechselwirkung. Die Minimierung von Gleichung 3.2 bezüglich einer Einelektronenwellenfunktion Ψ_k führt zu den Kohn-Sham-Gleichungen.

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{\text{ext}} + \int \frac{\rho(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|}d\mathbf{r}_2 + v_{XC}(\mathbf{r}) \right] \psi_k(\mathbf{r}) = \varepsilon_k \psi_k(\mathbf{r}) \quad (3.3)$$

Die Dichte ρ hängt selbst von den Kohn-Sham-Orbitalen ab

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{k=1}^n |\psi_k|^2, \quad (3.4)$$

weshalb die Kohn-Sham-Gleichungen in einem selbstkonsistenten Verfahren (SCF, *self-consistent field*) iterativ gelöst werden müssen. Die Funktionalableitung von $E_{XC}[\rho]$ nach $\rho(\mathbf{r})$ definiert das Austausch-Korrelationspotential v_{XC} .

$$v_{XC}[\rho] := \frac{\delta E_{XC}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \quad (3.5)$$

Ein exakter Ausdruck für das Austausch-Korrelationsfunktional ist nicht bekannt, es sind jedoch zahlreiche Näherungen hierfür beschrieben, wobei das Funktional häufig in einen Austauschterm E_X und einen Korrelationsterm E_C zerlegt wird. Die einfachste Näherung ist die sogenannte lokale Dichtenäherung (LDA, *local density approximation*), die vom Modell des freien Elektronengases ausgeht und für deren Austauschanteil sogar ein exakter Ausdruck existiert.^[63] Im Sinne des zugrundeliegenden Modells werden für metallische Systeme wie Natrium gute Ergebnisse erreicht.^[66] Die Annahme einer homogenen Elektronendichte ist für molekulare Systeme jedoch unzureichend. So werden Bindungsstärken überschätzt und Bindungslängen unterschätzt.^[63] Gradientenkorrigierte Funktionale (GGA, *generalized gradient approximation*) beziehen zusätzlich die erste Ableitung der Elektronendichte ein und stellen eine erhebliche Verbesserung gegenüber LDA dar. Das Perdew-Burke-Ernzerhof-Funktional (PBE)^[67] hat sich für Materialien und nanoskalige Systeme als Standard etabliert.^[68] Die Berücksichtigung höherer Ableitungen der Elektronendichte bzw. der kinetischen Energiedichte im Austausch-Korrelationsfunktional führt zu meta-GGA-Funktionalen. Das Tao-Perdew-Staroverov-Scuseria-Funktional (TPSS)^[69] ist ein beliebtes Funktional dieser Klasse

und führt für Moleküle^[70] und Festkörper^[71] zu moderaten Verbesserungen gegenüber PBE, u.a. bezüglich Bildungsenthalpien, Schwingungsfrequenzen und Gitterkonstanten.

Zur Beurteilung des metallischen Charakters eines Systems ist die Energielücke E_{gap} bzw. die Differenz von Ionisierungspotential und Elektronenaffinität die relevante Größe. Es erscheint zunächst plausibel diese mit der berechneten Energiedifferenz zwischen höchstem besetztem Molekülorbital (HOMO, *highest occupied molecular orbital*) und dem niedrigsten unbesetzten Molekülorbital (LUMO, *lowest unoccupied molecular orbital*) $E_{\text{HOMO-LUMO}}$ gleichzusetzen. Im KS-Formalismus entspricht $E_{\text{HOMO-LUMO}}$ aufgrund der Form nicht-exakter Austausch-Korrelationsfunktionale nicht der Lücke E_{gap} .^[68,72] Die KS-Lücke aus Rechnungen mit LDA und (meta)-GGA-Funktionalen für Festkörper kann um bis zu 50 % kleiner sein als die experimentelle Energielücke,^[73] was vor allem auf die nicht korrigierte Selbstwechselwirkung der Elektronen zurückzuführen ist.^[74] Dieses Problem kann mit Hilfe von Hartree-Fock-Austausch adressiert werden. In der Hartree-Fock-Theorie ist die dynamische oder Fermi-Korrelation, also die Abstoßung der Elektronen aufgrund ihres fermionischen Charakters, exakt beschrieben, da die Wellenfunktion als Slater-Determinante ausgedrückt wird.^[64] Die Inkorporation von Hartree-Fock-Austausch führt zu sogenannten Hybrid-Funktionalen, die den Selbsttausch der Elektronen verringern. Eine zusätzliche Verbesserung kann durch Reichweitenseparation, also das Zerlegen des Austauschterms in einen langreichweitigen und einen kurzreichweitigen Teil, erreicht werden. Das HSE06-Funktional^[75,76] ist ein solches reichweitensepariertes Hybridfunktional, das exakten Austausch nur für den kurzreichweitigen Teil enthält, der für die dynamische Korrelation entscheidend ist. Der langreichweitige Term besteht aus einem reinen DFT-Beitrag. Dieses Funktional kann die Bandlücke diverser Halbleiter im Festkörper mit guter Genauigkeit reproduzieren, sodass es nahe liegt, es auch für Energielücken in Clustern zu verwenden.^[76–78] Unabhängig vom Funktional liefert zeitabhängige DFT (TDDFT, *time dependent density functional theory*) aussagekräftige Werte für E_{gap} .^[79] In der TDDFT werden vereinfacht gesagt die KS-Gleichungen für ein zeitabhängiges externes Potential und eine zeitabhängige Elektronendichte gelöst. So lässt sich die Antwort eines Systems auf ein äußeres Wechselfeld beschreiben. Die elektronische Anregung mit der niedrigsten Energie ist gleich E_{gap} . Abbildung 3.2 zeigt die HOMO-LUMO-Lücken für Bleicluster mit dem PBE- und HSE06-Funktional auf skalarrelativistischem Niveau (1c, *one component*, siehe Abschnitt 3.3) sowie TDDFT-Ergebnisse. Insgesamt nimmt E_{gap} mit der Clustergröße ab, wobei der Verlauf nicht stetig ist, sondern ausgeprägte relative Minima und Maxima auftreten. Diese werden von allen Methoden in Übereinstimmung wiedergegeben. Im Mittel sind allerdings die PBE-HOMO-LUMO-Lücken etwa 0.4 eV kleiner als die HSE06-Lücken. Dies ist in guter Übereinstimmung mit den obigen Ausführungen: Das Hybrid-Funktional liefert größere HOMO-LUMO-Lücken. Die Energielücken aus PBE-TDDFT-Rechnungen sind in sehr guter Übereinstimmung mit den PBE-DFT-HOMO-LUMO-Lücken, wobei sie für die meisten Cluster etwas kleiner sind (mittlere Abweichung etwa 10 %). Die TDDFT-Lücken können als Referenz gesehen werden,^[79] sodass diese gute Übereinstimmung unerwartet ist. Während das HSE06-Funktional für die Energielücken von Festkörpern quantitative Voraussagen liefert, wird dies für Cluster nicht beobachtet. Aufgrund des hohen Rechenaufwands konnten leider keine HSE06-TDDFT-Rechnungen durchgeführt werden.

Die PBE-TDDFT-Lücke liegt für Pb_{36} bei 0.36 eV, was die Interpretation nahelegt, dass Bleicluster bis mindestens zu dieser Größe nicht-metallischen sind. Ob sich dieses Bild aufrecht erhalten lässt, sofern Spin-Bahn-Effekte berücksichtigt werden, wird in Abschnitt 3.3 ausgeführt.

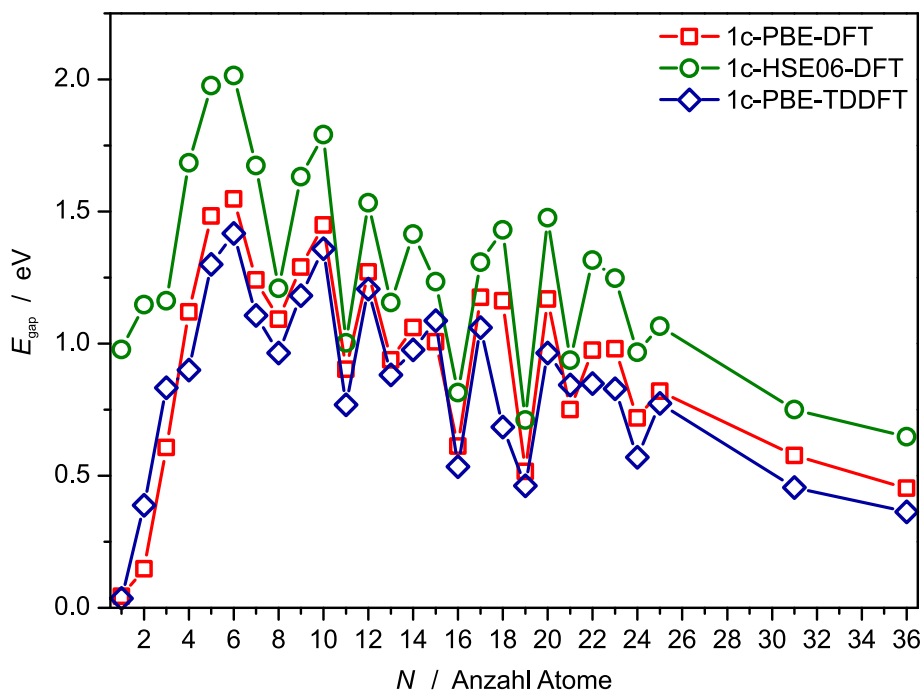


Abbildung 3.2: Energielücken E_{gap} für Bleicluster aus HOMO-LUMO-Energiedifferenzen und TDDFT-Rechnungen (PBE/HSE06, def2-TZVP, def2-ecp). Die Werte beziehen sich auf die mutmaßlichen GM-Strukturen auf 1c-PBE-Niveau.

3.2.2 Wellenfunktionsbasierte Methoden

Die zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung erlaubt die vollständige, nicht-relativistische Beschreibung eines Clusters in einem stationären Zustand. Im Zuge der Born-Oppenheimer-Näherung sind Kern- und Elektronenbewegungen entkoppelt und das System ist durch eine elektronische Wellenfunktion Ψ beschrieben, welche die Kernkoordinaten als Parameter enthält.

$$\mathbf{H}\Psi = E\Psi \quad (3.6)$$

Der Hamilton-Operator \mathbf{H} enthält Terme für die kinetische Energie der Elektronen sowie für die potentielle Energie zwischen Elektronen und Kernen. Es existiert jedoch keine exakte Lösung der Schrödinger-Gleichung für Mehrelektronensysteme. Dafür ist die korrelierte Bewegung der Elektronen verantwortlich. Zum einen gilt für Elektronen das Pauli-Verbot (Fermi-Korrelation), zum anderen stoßen sie sich aufgrund ihrer Ladung gegenseitig ab (Coulomb-Korrelation).^[80] Eine einfache Näherung zur Lösung der Schrödinger-Gleichung ist die Hartree-Fock-Methode (HF). Darin wird die

Wellenfunktion als antisymmetrisches Produkt (Slater-Determinante) von Einelektronenwellenfunktionen (Orbitalen) Φ_0 ausgedrückt. Die Fermi-Korrelation wird durch die Verwendung einer Slater-Determinante als Wellenfunktion erfasst, die Coulomb-Korrelation wird nur in einem gemittelten Bild berücksichtigt. Damit werden zwar 99% der Energie eines Systems erhalten, trotzdem ist die Genauigkeit von HF für chemische Fragestellungen nicht ausreichend. Komplexere Methoden versuchen die unzureichende Beschreibung der Korrelation durch die HF-Methode zu verbessern. Die Møller-Plesset-Störungstheorie (MP) behandelt die Korrelation als zeitunabhängige Störung einer HF-Referenzwellenfunktion. Dazu wird der Hamilton-Operator des N -Teilchensystems in einen Term nullter Ordnung \mathbf{H} mit bekannten Eigenfunktionen Φ_0 und -werten E_0 sowie einen Störoperator $\lambda\mathbf{H}'$ zerlegt, wobei λ der Störungsparameter ist.

$$\mathbf{H}\Psi_{\text{MP}} = (\mathbf{H}_0 + \lambda\mathbf{H}')\Psi_{\text{MP}} \quad (3.7)$$

Die Wellenfunktion Ψ und die zugehörigen Energieeigenwerte können als Taylorreihe entwickelt werden

$$\Psi = \lambda^0\Phi_0 + \lambda^1\Psi_1 + \lambda^2\Psi_2 + \lambda^3\Psi_3 + \dots \quad (3.8)$$

$$E = \lambda^0E_0 + \lambda^1E_1 + \lambda^2E_2 + \lambda^3E_3 + \dots \quad (3.9)$$

Die Terme E_n ($n = 1, 2, \dots$) sind Korrekturen der Ordnung n . Die Energieterme nullter und erster Ordnung entsprechen zusammen der Hartree-Fock-Energie, sodass erst der Korrekturterm zweiter Ordnung zur Beschreibung der Korrelationsenergie beiträgt. Da der Störoperator ein Zwei-Elektronen-Operator ist, enthält der Korrekturterm zweiter Ordnung unter Berücksichtigung von Brillouins Theorem nur Matrixelemente zwischen der HF-Wellenfunktion und zweifach angeregten Slater-Determinanten. Diese lassen sich als Integrale über besetzte Molekülorbitale $\phi_{i,j,\dots}$ und unbesetzte $\phi_{a,b,\dots}$ ausdrücken. Im Nenner steht die Differenz aus den Energien der entsprechenden Molekülorbitale ϵ .

$$E_{\text{MP2}} = \sum_{i < j}^{\text{occ}} \sum_{a < b}^{\text{vir}} \frac{(\langle \phi_i \phi_j | \phi_a \phi_b \rangle - \langle \phi_i \phi_j | \phi_b \phi_a \rangle)^2}{\epsilon_i + \epsilon_j - \epsilon_a - \epsilon_b}. \quad (3.10)$$

MP2 erfasst 80-90% der Korrelationsenergie und liefert für viele Systeme, auch Cluster (s. Kapitel 4, Publikation 1), gute Ergebnisse, sofern die HF-Wellenfunktion bereits eine gute Näherung darstellt. Es ist jedoch ersichtlich, dass der Ausdruck 3.10 divergiert, falls die Energiedifferenz zwischen dem höchsten besetzten und dem tiefsten unbesetzten Orbital verschwindet.^[81] Dies ist für alle Systeme mit zunehmendem metallischen Charakter der Fall und macht MP2 zu einer schlechten Methode für metallische Systeme. Dies wird im Rahmen dieser Arbeit für den Au_{10} -Cluster bis zur Störungstheorie 4. Ordnung (MP4) gezeigt (s. Kapitel 4, Publikation 3).

Der Coupled-Cluster-Ansatz (CC) ist eine wellenfunktionsbasierte Methode, bei der die Berücksichtigung der Korrelationsenergie über einen anderen Ansatz erfolgt. Die CC-Wellenfunktion ist definiert durch:

$$\Psi_{\text{CC}} = e^{\mathbf{T}} \Phi_0 \quad (3.11)$$

Der Anregungsoperator hat die Form $\mathbf{T} = \mathbf{T}_1 + \mathbf{T}_2 + \dots + \mathbf{T}_N$, wobei $\mathbf{T}_n \Phi_0$ die Summe über alle n -fach angeregten Slater-Determinanten erzeugt. Entwicklung von $e^{\mathbf{T}}$ und Zusammenfassen gleichartiger Terme ergibt für den CC-Operator

$$e^{\mathbf{T}} = 1 + \mathbf{T}_1 + (\mathbf{T}_2 + \frac{1}{2}\mathbf{T}_1^2) + (\mathbf{T}_3 + \mathbf{T}_2\mathbf{T}_1 + \frac{1}{6}\mathbf{T}_1^3) + \dots = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{k!} \mathbf{T}^k. \quad (3.12)$$

Der erste Term erzeugt die HF-Wellenfunktion, der zweite Term alle einfach angeregten Slater-Determinanten usw. Es ist für die meisten Systeme nicht möglich alle Anregungen zu berücksichtigen, sodass der Anregungsoperator in der Regel nach dem zweiten Term abgebrochen wird (CCSD, *Coupled Cluster Singles and Doubles*). Die besondere Form des CCSD-Operators führt dazu, dass neben einfach und zweifach angeregten Slater-Determinanten über Produktterme auch höhere, insbesondere vierfach angeregte Determinanten berücksichtigt werden. Der Einfluss von \mathbf{T}_3 ist klein und kann zusätzlich störungstheoretisch berücksichtigt werden, was als CCSD(T)-Methode bezeichnet wird. Die CCSD(T)-Methode erfasst bereits etwa 98 % der Korrelationsenergie und liefert auch sehr genaue Bindungsabstände und Eigenschaften wie Dipolmomente und Polarisierbarkeiten. Damit stellt CCSD(T) in vielen Fällen eine Referenz für DFT-Rechnungen dar, auch wenn sie mit der Anzahl der Elektronen in siebter Potenz skaliert und aufgrund dieses hohen Rechenaufwands auf kleine Systeme beschränkt ist. Im Gegensatz zur Störungstheorie, die alle Korrekturen (S,D,T,..) bis zu einer bestimmten Ordnung beschreibt, werden im CC-Ansatz alle Korrekturen eines bestimmten Typs in unendlicher Ordnung berücksichtigt.^[63] Auch wenn CC wie MP-Störungstheorie von einer HF-Referenzwellenfunktion ausgeht, ist sie deshalb weniger stark von deren Qualität abhängig und führt auch für Systeme zu guten Ergebnissen, für die MP versagt.

3.3 Relativistische Effekte

Relativistische Effekte bezeichnen die Eigenschaften von Atomen und Molekülen, welche sich nur unter Berücksichtigung der speziellen Relativitätstheorie beschreiben lassen. Unter dem Gesichtspunkt chemischer Fragestellungen wurde relativistischen Effekten erst Ende der 1970er Jahren zunehmend Beachtung geschenkt.^[82] Nichtsdestotrotz sind zahlreiche Phänomene wie die gelbe Farbe metallischen Golds^[83] oder der flüssige Aggregatzustand des Quecksilbers bei Raumtemperatur^[84] auf diese zurückzuführen. Auch die strukturelle Integrität und die Reaktivität chemischer Verbindungen ist dem Einfluss relativistischer Effekte unterworfen. Dies äußert sich beispielsweise in der Präferenz der Oxidationsstufen +I in Thallium- und +II in Bleiverbindungen.^[85]

Die mittlere Bahngeschwindigkeit eines 1s-Elektrons im Bleiatom beträgt ungefähr $\langle v_{\text{rad}} \rangle \approx 82/137 c$.^[86] Es resultiert eine relativistische Massenzunahme des Elektrons um 25 %. Da der Bahnradius antiproportional zur Masse ist, kontrahiert das 1s-Orbital. Elektronen in s - und p -Orbitalen höherer Hauptquantenzahlen haben ebenfalls eine endliche Aufenthaltswahrscheinlichkeit in Kernnähe und so wird auch für Valenzorbitale dieser sogenannte direkte relativistischer Effekt beobachtet. Durch die bessere

Abschirmung des Kerns erfahren *d*- und *f*-Elektronen wiederum ein geringeres Kernpotential, was zur Aufweitung dieser Orbitale führt und als indirekter relativistischer Effekt bezeichnet wird. Direkte und indirekte relativistische Effekte sind spinunabhängig und werden als skalarrelativistische (SR) Effekte bezeichnet. Die Spin-Bahn-Kopplung (SO, *spin orbit*) ist ein spinabhängiger relativistischer Effekt und führt vor allem zur Aufspaltung der *p*-, *d*- und *f*-Orbitale, die auf nicht- und skalarrelativistischem Niveau entartet sind.

Zur quantenchemischen Beschreibung relativistischer Effekte muss die Dirac-Gleichung, die neben den Postulaten der Quantenmechanik auch die Forderung nach Invarianz unter Lorentz-Transformation erfüllt, gelöst werden.^[87] Die zugehörige Wellenfunktion ist der vierkomponentige Dirac-Spinor, der neben elektronischen auch positronische Zustände beschreibt. Diese spielen für die Chemie jedoch eine untergeordnete Rolle und können durch Transformationsverfahren entkoppelt werden, was zu zweikomponentigen (2c, *two component*) Wellenfunktionen führt. Der Pauli-Hamilton-Operator für ein Elektron im Coulomb-Potential eines Kerns hat die Form

$$\mathbf{H}^{\text{Pauli}} = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + V(r) - \frac{\mathbf{p}^4}{8m^3c^2} + \frac{\hbar^2}{8m^2c^2}(\nabla^2 V(r)) + \frac{\hbar}{4m^2c^2}\boldsymbol{\sigma}[(\nabla V(r)) \times \mathbf{p}]. \quad (3.13)$$

Dieser enthält neben dem nicht-relativistischen Hamilton-Operator drei relativistische Korrekturterme. Der erste Ausdruck ist der Masse-Geschwindigkeits-Term und korrigiert die kinetische Energie. Der zweite Ausdruck, der Darwin-Term, stellt eine Korrektur zum elektrostatischen Potential dar. Beide sind unabhängig vom Spin, also skalarrelativistische Korrekturen. Der dritte Term ist der Spin-Bahn-Operator und ist explizit vom Elektronenspin abhängig; $\boldsymbol{\sigma}$ ist ein Vektor, der die 2×2 -Pauli-Spinmatrizen enthält.^[87] Diese Form erfordert eine zweikomponentige komplexe Wellenfunktion. Können Spin-Bahn-Effekte auf die Valenzschale vernachlässigt werden, lassen sich relativistische Effekte durch effektive Kernpotentiale (ECP, *effective core potentials*) berücksichtigen (die Wellenfunktion ist in diesem Fall einkomponentig, 1c).^[88] Das ist jedoch für schwere Atome nicht mehr ausreichend. Zur Erfassung von Spin-Bahn-Effekten in DFT-Rechnungen lassen sich entsprechende zweikomponentige Kohn-Sham-Gleichungen formulieren (2c-DFT). Diese 2c-DFT-Verfahren sind in einigen Quantenchemieprogrammen wie Turbomole^[89] implementiert und lassen sich in ähnlicher Weise wie 1c-DFT verwenden. Es müssen lediglich spezielle Basissätze und ECP benutzt werden (z.B. def2-TZVP-2c bzw. def2-ecp-2c).

Zur Beschreibung von Bleiclustern ist die Berücksichtigung der Spin-Bahn-Kopplung entscheidend. Diese führt zur Aufspaltung der 6*p*-Orbitale im Bleiatom in ein $p_{1/2}$ - und ein zweifach entartetes $p_{3/2}$ -Orbital von 1.50 eV. Die $p_{1/2}$ -Schale ist vollständig gefüllt, sodass Pb im relativistischen Bild ein geschlossenschaliges Atom ist. Das hat weitreichende Konsequenzen für die Struktur und Reaktivität von Bleiverbindungen. Die Blei-Blei-Bindung im Dimer und Trimer ist länger und die Bindungsenergie kleiner als im nicht-relativistischen Bild erwartet wird.^[90,91] Kleine Bleicluster wurden dahingehend von Armbruster *et al.* bis Pb₆ analysiert.^[92] Die Aufspaltung der *p*-Schale führt darüber hinaus zu Strukturen höherer Symmetrie, da Jahn-Teller-Verzerrungen aufgehoben werden. So ist Pb₆ auf 1c-Niveau ein verzerrter Oktaeder mit D_{4h} -Symmetrie^[93] auf SO-Niveau jedoch oktaedrisch. Die komplexere elektronische Struktur führt also zu

einer vereinfachten Potentialhyperfläche mit weniger lokalen Minima.^[94] Abbildung 3.3 veranschaulicht dies exemplarisch für den Pb₁₀-Cluster.

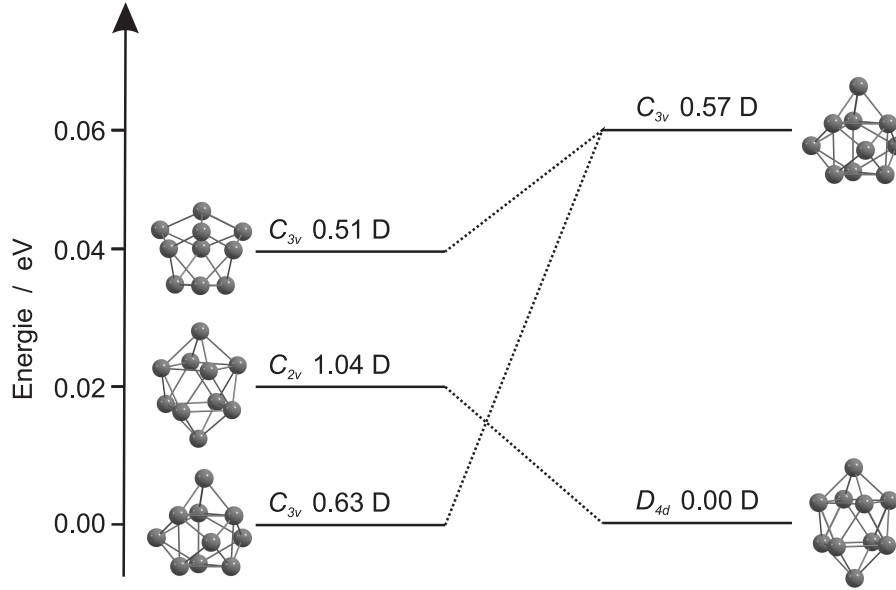


Abbildung 3.3: Links sind die lokalen Minima auf 1c-, rechts die auf 2c-Niveau unter Berücksichtigung von Spin-Bahn-Effekten gezeigt (PBE, def2-TZVP, def2-ecp). Die gestrichelten Linien deuten an, ausgehend von welchem 1c-Minimum eine Geometrieoptimierung zu den 2c-Minima führt. Generell lässt sich beobachten, dass die Anzahl der Minima abnimmt. Verschiedene 1c-Geometrien konvergieren zur gleichen 2c-Geometrie und tendenziell liegen Strukturen mit höherer Symmetrie vor. Dies führt für einzelne Cluster zu dramatischen Änderungen des Dipolmoments.

Der starke Einfluss relativistischer Effekte auf Geometrie und Bindungsenergie setzt sich bis in den Festkörper fort. Im nichtrelativistischen Bild ist Blei ein Halbmetall mit sehr geringer Zustandsdichte bei E_F , Diamantstruktur und einer Bindungsenergie E_{coh} von 3.22 eV/Atom.^[95] Werden skalarrelativistische Effekte berücksichtigt, ist die experimentell nachgewiesene kubisch-flächenzentrierte Struktur energetisch begünstigt, während die Bindungsenergie nur leicht auf 3.01 eV/Atom sinkt. Nur mit Hilfe der Spin-Bahn-Effekte kann die experimentell bestimmte Bindungsenergie von 2.02 eV/Atom^[96] reproduziert werden. In Abbildung 3.4 sind die Ergebnisse der Analyse der elektronischen Struktur in Form der Energielücken E_{gap} aus TDDFT-Rechnungen, Energiedifferenzen zweiter Ordnung $\Delta_2 E_N$ und der Bindungsenergien E_{coh} für Pb_N ($N = 1-25, 31, 36, 54$) auf 2c-PBE- und 1c-PBE-Niveau dargestellt.

$$\Delta_2 E_N = E_{N+1} + E_{N-1} - 2E_N \quad (3.14)$$

$$E_{\text{coh}} = (N \cdot E_1 - E_N)/N \quad (3.15)$$

Die Bindungsenergien auf 2c-Niveau steigen vom Dimer ab stark an, erreichen im betrachteten Größenbereich jedoch nicht den experimentell für den Festkörper bestimm-

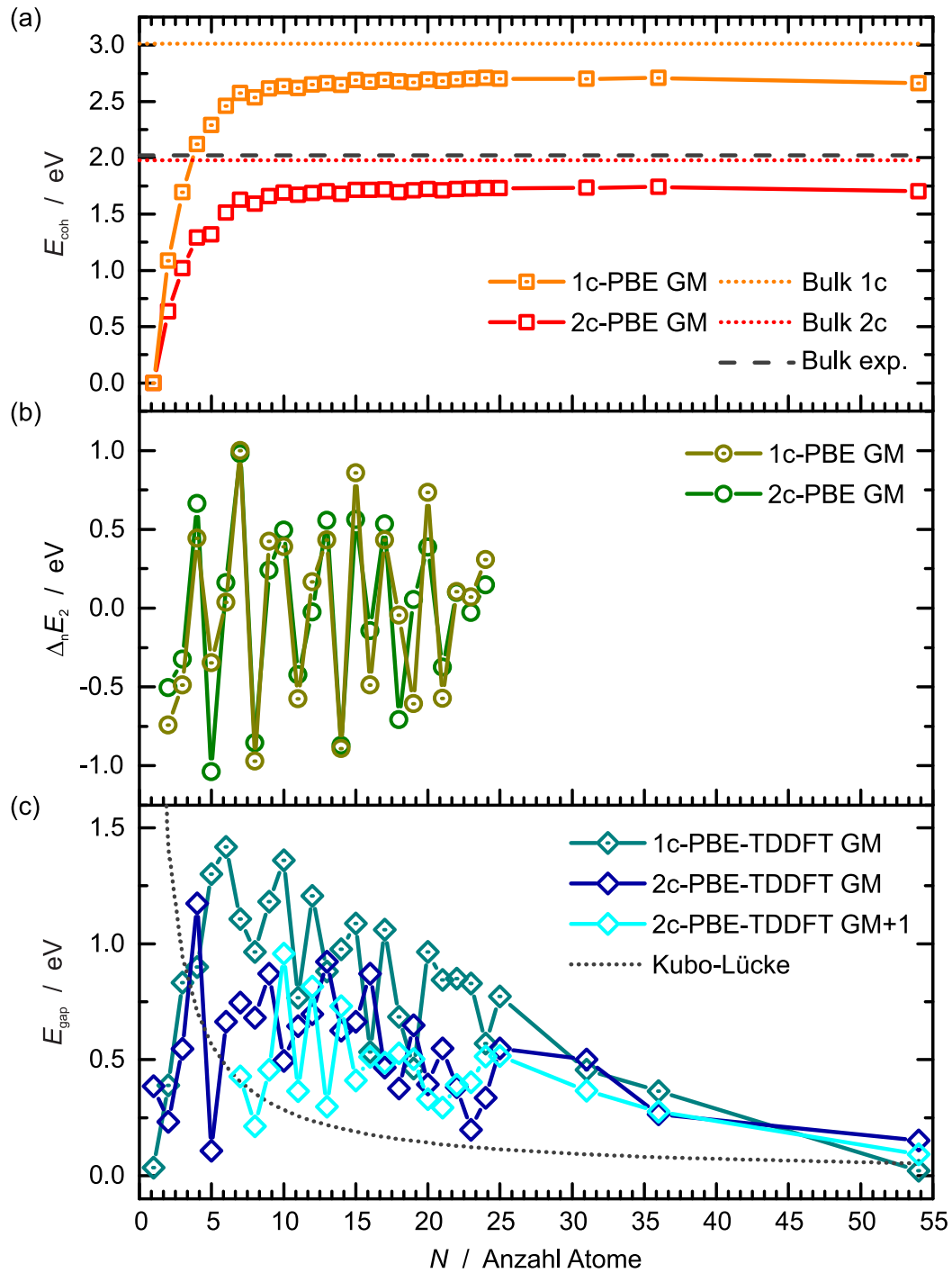


Abbildung 3.4: (a) Bindungsenergien pro Atom E_{coh} , (b) Energiedifferenzen zweiter Ordnung $\Delta_2 E_N$ sowie (c) Band- E_{gap} und Kubo-Lücken E_{Kubo} für die globalen Minima von Pb_N ($N = 1-25, 31, 36, 54$) auf 1c- und 2c-Niveau (PBE, def2-TZVP-(2c), def2-ecp-(2c), s. Kapitel 4, Publikation 4 und 5 für Details). Für Pb_N ($N = 5, 6, 10, 14, 19, 22, 23, 25, 31, 36$) unterscheiden sich die globalen Minima auf 1c- und 2c-Niveau. In (c) sind darüber hinaus ab Pb_7 Energielücken für energetisch höher liegende Isomere (GM+1) angegeben.

ten Wert. Letzterer wird von 2c-Rechnungen gut reproduziert.^[95] Selbst im kuboktaedrischen Pb_{54} -Cluster befinden sich 42 Atome an der Oberfläche mit entsprechend weniger Nachbarn, was zu einer reduzierten Bindungsenergie gegenüber dem Festkörper führt. Das Dimer ist wie erwartet auf 2c-Niveau deutlich schwächer gebunden als auf 1c-Niveau. Die Stabilität größerer Cluster wird auf 1c-Niveau erheblich überschätzt. Der Verlauf ist aber qualitativ ähnlich zu den 2c-Werten, denn sie steigen ab Pb_{10} nur noch minimal mit der Clustergröße an. Die Energiedifferenzen zweiter Ordnung sind ein Maß für die relative Stabilität eines Clusters. Trotz der relativ konstanten Bindungsenergien für Cluster mit mehr als zehn Atomen schwanken sie stark mit der Größe und zeigen, dass Pb_N ($N = 4, 7, 10, 13, 15, 17, 20$) auf 2c-Niveau besonders stabil sind. Alle genannten Spezies weisen eine hohe Symmetrie auf. Die pentagonale Bipyramide Pb_7 wird in vielen größeren Clustern als Untereinheit beobachtet (s. Kapitel 4, Publikation 5). Der Trend entspricht dem der 1c-Rechnungen, auch wenn für einzelne Größen, wie Pb_5 und Pb_{19} , die auf 1c- und 2c-Niveau unterschiedliche Minimumstrukturen annehmen, größere Abweichungen beobachtet werden. Energielücken auf 1c- und 2c-TDDFT-Niveau sind in Abbildung 3.4c gezeigt. Die 2c-PBE-TDDFT-Werte stimmen sehr gut mit den hier nicht gezeigten 2c-PBE-HOMO-LUMO-Lücken überein. Allerdings sind die Abweichungen der 1c-TDDFT-Lücken von den entsprechenden 2c-Werten ausgeprägt. Werden Spin-Bahn-Effekte vernachlässigt, führt dies für fast alle Cluster zu größeren Energielücken. Im Mittel werden sie um etwa 50 % überschätzt. Dies kann im Hinblick auf die Aufspaltung der p -Orbitale interpretiert werden. Nichtsdestotrotz sind alle 2c-Energielücken bis Pb_{36} größer als 0.3 eV. Der metallische Charakter kann anhand der in Kapitel 1 diskutierten Kubo-Lücke E_{Kubo} beurteilt werden ($E_F(\text{Pb}) = 9.37 \text{ eV}$).^[97]

$$E_{\text{Kubo}} = \frac{4E_F}{3N_{\text{VE}}} \quad (3.16)$$

Es werden pro Atom vier Valenzelektronen berücksichtigt, da 6s- und 6p-Orbital energetisch stark separiert sind. Die Kubo-Lücken sind als graue gestrichelte Linie dargestellt. Während die Bedeutung von E_{Kubo} für sehr kleine Cluster ohnehin fragwürdig ist, zeichnet sich für Cluster bis Pb_{36} ab, dass die Kubo-Lücken zwei- bis dreimal kleiner sind als E_{gap} . Für Pb_{54} fällt E_{Kubo} mit E_{gap} zusammen, sodass dieser Cluster bereits einen starken metallischen Charakter hat. Diese Analyse stützt die in Kapitel 4 (Publikation 5) anhand experimentell bestimmter Dipolmomente getroffene Aussage, dass Bleicluster bis mindestens Pb_{36} nicht-metallisch sind. Es wird deutlich, dass die Energielücken aufgrund von Spin-Bahn-Effekten kleiner werden. Auch wenn Blei im Festkörper bereits auf skalarrelativistischem Niveau metallisch ist, wird der Metall-Halbleiter-Übergang in diesem Bild erst für größere Spezies erwartet. Die Energielücken zeigen, dass der metallische Charakter eines Cluster von seiner geometrischen Struktur abhängig ist. Für einige höher liegende Isomere von Pb_N ($N = 9, 11, 13$) sind die 2c-TDDFT-Lücken nur minimal größer als die entsprechende Kubo-Lücke, bzw. für Pb_8 sogar kleiner. Dies muss bei der Beurteilung der Metallizität von Clustern berücksichtigt werden.

4 Ergebnisse und Diskussion

Die Ergebnisse dieser Arbeit und ihre Diskussion sind in den unten aufgeführten Fachartikeln veröffentlicht, deren Inhalte im Folgenden zusammengefasst sind.

Zwei Arbeiten beschäftigen sich mit Si_N -Clustern ($N = 8-75$). Publikation 1 ist motiviert durch eine Fern-Infrarot-VUV-Spektroskopie-Studie, in der die Strukturen von Si_8 und Si_{10} untersucht wurden. Die Struktur von Si_8 , ein über zwei Dreiecksflächen überkappter Oktaeder mit C_{2v} -Symmetrie, kann durch Molekularstrahlablenkung bei tiefen Temperaturen bestätigt werden. Für Si_{11} liefert ein dreifach überkapptes quadratisches Antiprisma die beste Übereinstimmung mit dem Experiment. Die zweite Arbeit behandelt das Ablenkverhalten bei Raumtemperatur. Im Rahmen des Langevin-Debye-Modells (vgl. Abschnitt 2.3.3) kann dieses interpretiert werden und es wird eine gute Übereinstimmung mit Dipolmomenten und Polarisierbarkeiten quantenchemischer Rechnungen gefunden. Bis Si_{30} werden ausgeprägte Anomalien in der gemessenen Polarisierbarkeit beobachtet, während sich größere Spezies wie halbleitende Kugeln verhalten. Dies spiegelt den strukturellen Übergang von prolaten zu sphärischen Geometrien wider.

1. D.A. Götz, S. Heiles, R.L. Johnston, R. Schäfer: *Note: Gas phase structures of bare Si_8 and Si_{11} clusters from molecular beam electric deflection experiments*, Journal of Chemical Physics **136** 186101 (2012).
2. D.A. Götz, S. Heiles, R. Schäfer: *Polarizabilities of Si_N ($N = 8-75$) clusters from molecular beam deflection experiments*, European Physical Journal D **66** 293 (2012).

In früheren Arbeiten^[32] wurde gezeigt, dass die energetische Reihenfolge verschiedener Strukturisomere und deren dielektrische Eigenschaften maßgeblich vom verwendeten Austausch-Korrelationsfunktional abhängen. Dies ist darauf zurückzuführen, dass Austausch-Korrelationsfunktionale häufig an experimentelle Größen oder sehr genaue Rechnungen angepasst sind. In Abhängigkeit der Referenz sind sie für verschiedene Systeme und Eigenschaften unterschiedlich gut geeignet (vgl. Abschnitt 3.2.1). In Publikation 3 werden gängige Funktionale sowie wellenfunktionsbasierte Methoden an Au_{10} getestet. Der Au_{10} -Cluster ist dafür prädestiniert, da in Abhängigkeit der Methode und des Funktionals eine planare oder eine kompakte Struktur vorausgesagt wird. Die Studie zeigt, dass die Møller-Plesset-Störungstheorie bis zur 4. Ordnung nicht in der Lage ist die energetische Reihenfolge der Isomere korrekt wiederzugeben. Dies wird auf das allgemeine Versagen von Störungstheorie für nahezu metallische Systeme zurückgeführt (vgl. 3.3). Das TPSS-Funktional ist in guter Übereinstimmung mit CCSD(T)-Rechnungen, die als Referenz verwendet werden. Die durchgeführte Studie zeigt, dass mit DFT quantitative relative Energien und Eigenschaften erhalten werden können, sofern das Funktional sorgfältig ausgewählt wird. Die Rolle von reichweitenkorrigierten Funktionalen ist in Abschnitt 3.2.1 für die Voraussage von Energielücken diskutiert.

-
3. D.A. Götz, R. Schäfer, P. Schwerdtfeger: *The Performance of Density Functional and Wavefunction-Based Methods for the 2D and 3D Structures of Au₁₀*, Journal of Computational Chemistry **34** 1975-1981 (2013).

Erste elektrische Ablenkmessungen an Bleiclustern bei 50 K wurden 2008 von Schäfer *et al.* vorgestellt.^[31] Konkrete Strukturvorschläge wurden jedoch nicht ausgearbeitet. Diese Messungen wurden bei 30 K wiederholt und der beobachtete Größenbereich auf 75 Atome vergrößert (vgl. Abb. 2.5). In Publikation 4 werden für die Cluster Pb_N (N = 7-18) mit Hilfe des BCGA Strukturvorschläge erzeugt. Wie von Armbruster *et al.* bis Pb₆ gezeigt wurde, ist die Berücksichtigung von Spin-Bahn-Effekten notwendig, um brauchbare Strukturen und Dipolmomente zu erhalten. Publikation 5 behandelt ausgewählte Cluster bis Pb₃₆. Damit wird im Rahmen dieser Arbeit der zugängliche Größenbereich für die quantitative Auswertung von elektrischen Molekularstrahlablexperimenten mehr als verdoppelt.^[43] Während Pb_N (N = 12-18) atomzentrierte Strukturen haben, ist dieser Trend für Pb₁₉ und Pb₂₀ unterbrochen. Größere Cluster bis Pb₂₅ weisen Geometrien mit zwei Zentralatomen auf. Pentagonale Bipyramiden tauchen vielfach als Untereinheit auf. Die starke Elektronenlokalisation in diesen Substrukturen zusammen mit den experimentell beobachteten Dipolmomenten und den berechneten Energielücken unterstreicht, dass Bleicluster bis mindestens Pb₃₆ nicht-metallischen Charakter haben. Für Pb₅₄ dagegen fällt die Energielücke in den Bereich der Kubo-Lücken ab und auch die dielektrischen Eigenschaften weisen auf einen metallischen Charakter dieser Spezies hin.

4. D.A. Götz, A. Shayeghi, R.L. Johnston, P. Schwerdtfeger, R. Schäfer: *Influence of spin-orbit effects on structures and dielectric properties of neutral lead clusters*, Journal of Chemical Physics **140** 164313 (2014).
5. D.A. Götz, A. Shayeghi, R.L. Johnston, P. Schwerdtfeger, R. Schäfer, *Structural evolution and metallicity of lead clusters*, Nanoscale **8** 11153-11160 (2016).

Note: Gas phase structures of bare Si₈ and Si₁₁ clusters from molecular beam electric deflection experiments

D. A. Götz,¹ S. Heiles,¹ R. L. Johnston,² and R. Schäfer¹¹Eduard-Zintl-Institut für Anorganische und Physikalische Chemie, Technische Universität Darmstadt, Petersenstrasse 20, 64287 Darmstadt, Germany²School of Chemistry, University of Birmingham, Edgbaston, Birmingham B15 2TT, United Kingdom

(Received 28 March 2012; accepted 29 April 2012; published online 11 May 2012)

[\[http://dx.doi.org/10.1063/1.4717708\]](http://dx.doi.org/10.1063/1.4717708)

Neutral silicon clusters have attracted much attention recently due to their possible applications in nano electronics. They have been subject to various experimental and theoretical investigations.^{1–3} Most recently, silicon clusters with 6–10 and 15 atoms have been characterized by Haertelt *et al.* applying different IR techniques to xenon tagged and bare silicon clusters.⁴ This study has inspired the electric molecular beam deflection experiments of silicon clusters presented here. We confirm independently the proposed structure for Si₈ and make a suggestion for the yet unknown structure of Si₁₁.

The experimental setup is reported in detail elsewhere and we give only a brief description here.⁵ Silicon clusters are produced in a laser vaporization source. They are cooled by a helium pulse and expanded through a cryogenic nozzle ($T_{\text{nozzle}} = 35$ K) into a high vacuum chamber where a molecular beam is formed. It passes two collimators and enters an electric two wire field unit. A cluster in a defined quantum state experiences a deflecting force which is proportional to the permanent dipole moment μ and the induced dipole moment which itself is proportional to the polarizability α .⁶ Beyond the field the cluster passes a moveable narrow slit, is ionized and detected mass-selectively by a time-of-flight mass spectrometer. Cluster intensities are measured depending on the slit position p and the electric field. The recorded beam profiles contain information on dielectric properties of the clusters. Thereby, beam broadening can be interpreted as a measure of the permanent dipole moment and beam shift as a measure of the polarizability, if an adiabatic entry of the cluster into the field is assumed.⁶

In order to evaluate the experimentally determined beam profiles in a quantitative manner and to discover which isomers are present, geometric structures and dielectric properties of the possible cluster isomers must be available. For this purpose quantum chemical calculations are necessary. Silicon cluster structures were found using a genetic algorithm (GA) combined with the QUANTUM ESPRESSO v4.2.1 density functional theory package employing a 35 Ry energy cutoff and PBE functional.^{7,8} Lowest lying structures were re-optimized at the MP2/6-311G** level of theory using the NWCHEM v6.0 program package.⁹ Electric dipole moments, polarizabilities, and relative energies were calculated using the CCSD(T)/6-311G** approach. All calculations were carried out on the University of Birmingham's BlueBEAR high performance computer.¹⁰ If the clusters can be treated as rigid,

deflected beam profiles can be simulated by convolution of the undeflected profile with the dipole orientation distribution. The latter can be obtained from a molecular dynamics simulation using dipole moments and polarizability predicted from theory (see Ref. 6 for a detailed description). The rotational temperature T_{rot} is the only free simulation parameter and is set to 30 K.¹¹ This indicates inefficient rotational cooling compared to previous results for other group 14 clusters but is in accordance with measured cluster velocities at different nozzle temperatures.⁶ The quantitative interpretation

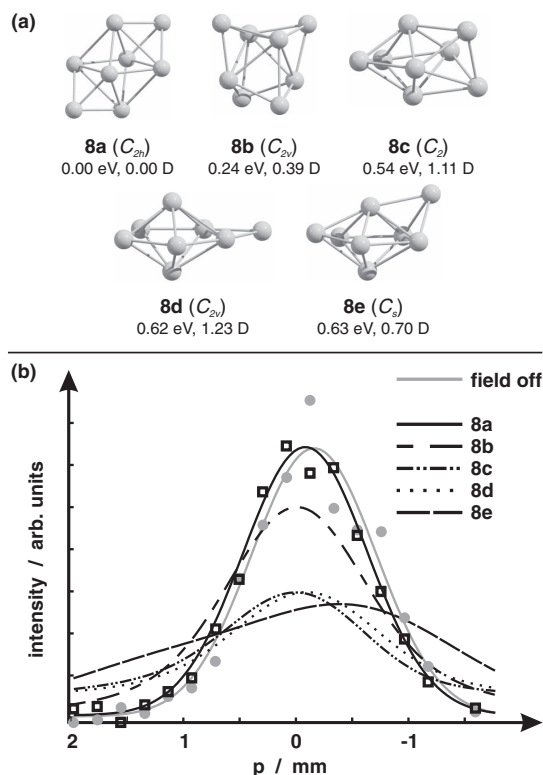


FIG. 1. (a) Structures, relative energies, and dipole moments for silicon octamers. (b) Experimental data points for Si₈ with (squares) and without field (dots) at $T_{\text{rot}} = 30$ K and 15 kV deflection voltage. The data without field is fitted with a Gauss curve (bold grey), all the other curves represent simulated beam profiles for isomers depicted in (a).

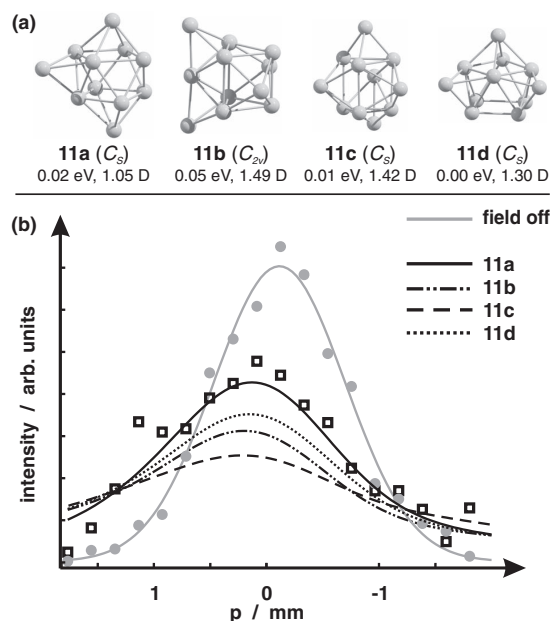


FIG. 2. (a) Structures, relative energies, and dipole moments for silicon undecamers. (b) Experimental data points for Si_{11} with (squares) and without field (dots) at $T_{\text{rot}} = 30$ K and 15 kV deflection voltage. The data without field is fitted with a Gauss curve (bold grey) as guide to the eye, all the other curves represent simulated beam profiles for isomers depicted in (a).

of the beam profile allows the determination of the body-fixed dipole moment which is closely related to the geometric structure of the cluster isomer present in experiment.

Typical beam profiles for Si_8 and Si_{11} with and without electrical field at 35 K are shown in Figures 1 and 2. The black lines indicate the simulation results for the depicted structures. The deflection behaviour of Si_8 and Si_{11} differs fundamentally. We observe only a slight shift of the beam profile for Si_8 , but a significant shift and broadening for Si_{11} . Therefore, these results indicate a gas-phase structure without and with permanent dipole moment for Si_8 and Si_{11} , respectively. Additionally, experiments at 50, 100, and 300 K nozzle temperature were carried out. Beam deflection profiles at 50 and 100 K (not shown) can be interpreted in the rigid rotor model, hence there is no influence of vibrational modes on the deflection behavior in this temperature range. At 300 K we observe a slight shift for Si_8 and a significantly enhanced shift for Si_{11} (no broadening). Since the permanent dipole moment orients along the field axis for hot clusters it contributes to the total polarizability in a significant manner.¹² These results are in agreement with the 35 K measurements presented here.

From the GA we found a distorted bicapped octahedron with C_{2h} symmetry **8a** to be the lowest lying isomer of Si_8 . This structure does not feature a permanent dipole moment due to symmetry and was also identified by Haertelt *et al.* from IR multiphoton dissociation spectroscopy of Si_8 -Xe clusters.⁴ The simulated beam profile and experimental data are in very good agreement ($\chi^2 = 0.03$, where χ^2 is the least-square measure). The next low lying structures from our GA run are shown in Figure 1 (**8b–8e**). These structures yield χ^2

values ranging from 0.23 to 1.43 for the simulated deflection profiles. All higher lying structures have a permanent dipole moment. Since no beam profile broadening is observed, this clearly indicates that **8a** is the gas-phase structure present in this experiment.

Whereas the structure assignment is clear for Si_8 , it remains ambiguous for Si_{11} . We find four isomers to be very close in energy and dipole moments between 1.0 and 1.5 D. The simulated deflection profile which fits the experimental data best ($\chi^2 = 0.18$) belongs to a distorted tricapped quadratic antiprism with C_s symmetry (**11a**, see Figure 2). We find another tricapped quadratic antiprism with C_s symmetry to be 0.02 eV lower in energy than **11a**, which was not found by Zhu and Zeng³ (**11d**). However, this isomer describes the experimental data points worse than **11a** ($\chi^2 = 0.44$). Additionally, isomers **11b** and **11c** are found by the GA, but due to their large dipole moments they are in poor agreement with the experimental data ($\chi^2 = 0.72$ and 1.11). Our experimental results indicate **11a** to be the gas-phase structure of Si_{11} , even if it is not the ground state structure at the employed level of theory. One possible explanation is a kinetical stabilization of **11a** over **11d**, which must be originated in the growing mechanism of silicon clusters. We recognize that **11a** might become the lowest lying structure at a higher level of theory or by incorporation of the vibrational entropy at finite temperatures (incorporation of the zero-point vibrational energies at the MP2/6-311G** level of theory does not change the energy ordering). A higher level of theory can also change the dipole moments significantly and hence the beam deflection profile simulation. Simulations with T_{rot} values up to 50 K have shown that the beam profile of **11d** can describe the experimental data as well (this is not possible for **11b** and **11c** due to their high dipole moment). However, such a high rotational temperature seems unlikely with respect to the nozzle temperature and results from former experiments. Therefore, isomer **11a** is the favourable gas-phase structure for Si_{11} even if we cannot entirely rule out **11d**. To verify our proposed structure, further theoretical and experimental (e.g., IR spectroscopy) investigations are required.

¹E. C. Honea, A. Ogura, C. A. Murray, K. Raghavachari, W. O. Sprenger, M. F. Jarrold, and W. L. Brown, *Nature (London)* **366**, 42 (1993).

²M. C. McCarthy and P. Thaddeus, *Phys. Rev. Lett.* **90**, 213003 (2003).

³X. Zhu and X. C. Zeng, *J. Chem. Phys.* **118**, 3558 (2003).

⁴M. Haertelt, J. T. Lyon, P. Claes, J. de Haeck, P. Lievens, and A. Fielicke, *J. Chem. Phys.* **136**, 064301 (2012).

⁵S. Schäfer, M. Mehring, R. Schäfer, and P. Schwerdtfeger, *Phys. Rev. A* **76**, 052515 (2007).

⁶S. Heiles, S. Schäfer, and R. Schäfer, *J. Chem. Phys.* **135**, 034303 (2011).

⁷P. Giannozzi and S. Baroni, *J. Phys.: Condens. Matter* **21**, 395502 (2009).

⁸S. Heiles, A. J. Logsdail, R. Schäfer, and R. L. Johnston, *Nanoscale* **4**, 1109 (2012).

⁹M. Valiev, E. Bylaska, N. Govind, K. Kowalski, T. Straatsma, H. V. Dam, D. Wang, J. Nieplocha, T. W. E. Apra, and W. de Jong, *Comput. Phys. Commun.* **181**, 1477 (2010).

¹⁰See <http://www.bear.bham.ac.uk/bluebear> for a detailed description of the technical specifications of the high performance computer.

¹¹Simulations for all isomers with T_{rot} from 5 to 50 K were carried out. We found the best agreement between theory and experiment at $T_{\text{rot}} = 30$ K and do not observe changes in the simulation results for $T_{\text{rot}} > 50$ K, hence we estimate $T_{\text{rot}} = 30^{+20}_{-5}$ K.

¹²A. Carrera, M. Mobbili, and E. Marceca, *J. Phys. Chem. A* **113**, 2711 (2009).

Polarizabilities of Si_N ($N = 8\text{--}75$) clusters from molecular beam electric deflection experiments

D.A. Götz^a, S. Heiles, and R. Schäfer

Eduard-Zintl-Institut für Anorganische und Physikalische Chemie, Technische Universität Darmstadt, Petersenstraße 20, 64287 Darmstadt, Germany

Received 25 July 2012 / Received in final form 25 September 2012

Published online 27 November 2012 – © EDP Sciences, Società Italiana di Fisica, Springer-Verlag 2012

Abstract. We have studied the polarizabilities of neutral silicon clusters with 8 to 75 atoms at 300 K employing the molecular beam deflection technique. In the range of 8 to 30 atoms the polarizability is strongly size-dependent, whereas for clusters up to 75 atoms polarizability approaches the bulk value of 3.71 \AA^3 , estimated from the Clausius-Mossotti relation for $\alpha\text{-Si}$. This indicates a transition in the growing pattern of silicon clusters in this range. For some clusters, i.e. Si_{18} , we observe a significantly increased polarizability compared to the bulk value, which can be interpreted by taking a permanent dipole moment via a simple Langevin-Debye model into account.

1 Introduction

Silicon based devices are the basic building blocks of many logical circuits. To overcome the intrinsic size limitation of these systems there is a broad interest in fabricating micro- and nano-sized electronics. These new devices have not only reduced size but additionally show changed properties compared to the bulk material. The photoemission from bulk-silicon devices for example is constrained to the infrared region because of the indirect band-gap of silicon [1]. If nanocrystals instead of the bulk material are used, photoemission in the near infrared (IR) and visible light region is observed [2–4]. These observations open the route to visible light opto-electronic devices based on silicon. However, the rationalization of this size dependent behavior especially for clusters with much smaller diameter than the presently used nanocrystals, is still missing.

In order to investigate these intrinsic size dependent properties of free clusters, i.e. without any ligands or without being deposited on a surface, experiments must be performed in the gas-phase. In this context charged silicon clusters have attracted much scientific interest during the last years. Drift mobility [5], IR-multiple photon dissociation [6] and photoelectron studies [7] in combination with quantum chemical calculations were able to determine the growing pattern of cationic and anionic clusters. For a small cluster the charge state can not only have an enormous effect on its structure but also on the properties of the particle [8]. Therefore, neutral clusters have to be investigated. So far only few spectroscopic studies, including multiphoton-IR [8], two-color-IR-VUV [9], microwave [10], resonant enhanced two color

photo ionization, light induced fluorescence [11] and depletion spectroscopy [12] are available, mainly investigating very small neutral clusters. All these techniques yield precise spectroscopic information for a limited number of small clusters but the evolution of the cluster growing pattern and properties over a large size range are still not accessible. Theoretical studies for neutral clusters predict a prolate growing pattern for silicon clusters up to ~ 30 atoms and more spherical structures for larger particles [13,14] similar to results for charged species [5]. For very large clusters this behavior is consistent with findings of formation enthalpy measurements [15]. Especially, for the regime in which this change of growing pattern is predicted there is up to now no or only limited spectroscopic information available. Hence, in order to study the growth behavior of neutral silicon clusters in the size regime between a few and ~ 100 atoms, the particles can be deflected by an inhomogeneous electric field allowing to measure the dielectric response of the clusters. This experiment has been performed several years ago by Schäfer et al. [16]. In contrast to several theoretical studies [13,17,18] they observed susceptibilities below the bulk value for many cluster sizes. Improvements of the experimental technique (including the accurate calibration of the inhomogeneous electric field) and the availability of an alternative interpretation model [19] motivated this new experimental study of silicon cluster susceptibility to sort out existing disagreements between experiment and theory. Beam deflection experiments at room temperature for Si_N ($N = 8\text{--}75$) are presented and analyzed taking a Langevin-Debye type contribution of the dipole moment (μ_0) to the electric polarizability (α_{el}) into account.

^a e-mail: goetz@cluster.pc.chemie.tu-darmstadt.de

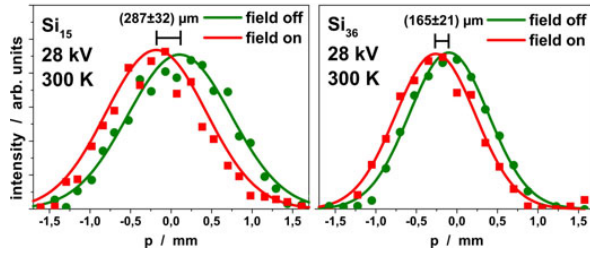


Fig. 1. (Color online) Beam profiles of Si_{15} and Si_{36} with (■) and without applied electric field (●) at room temperature (28 kV deflection voltage). Gaussian curves are fitted to the experimental data as guide to the eye. The increased deflection observed for Si_{15} points towards a significant dipole contribution to the effective polarizability.

2 Experiment

The experimental setup is described in detail in the literature [20] and we give only a brief description here. Silicon clusters are generated in a laser vaporization source by irradiation of a silicon rod (99.99%, purchased from Freiberger Silicium- und Targetbearbeitung GmbH) with light from a Nd:YAG laser (1064 nm) [21]. A plasma is formed and cooled by a helium pulse. The helium-silicon cluster mixture expands through a nozzle ($T_{\text{nozzle}} = 300$ K) into a high vacuum chamber where a molecular beam is formed. The beam is narrowed by two collimators before it enters an electric “two-wire” field unit. The electric field E_z is applied perpendicular to the beam axis and the ensemble of clusters experience a force F_z which causes an average deflection

$$\langle d \rangle = -\frac{A}{mv^2} \frac{\partial E_z}{\partial z} \left\langle \frac{\partial \varepsilon}{\partial E_z} \right\rangle,$$

m being the mass of a particular cluster and v its velocity, which is determined with a mechanical chopper. The apparatus constant A depends on the electrode geometry and the distance between the electrodes. The field gradient $\partial E_z / \partial z$ is proportional to the deflection voltage U . The average Stark effect $\langle \partial \varepsilon / \partial E_z \rangle$ is a cluster specific quantity and determines the deflection behavior. Behind the field the clusters pass a moveable narrow slit before they are ionized by a F_2 excimer laser (157 nm). Cluster intensities are measured mass-selectively depending on the slit position p and the deflection voltage U by a time-of-flight mass spectrometer (TOF-MS), resulting in a beam profile for each cluster size (see Fig. 1).

Beam profiles with applied electric field can show a deflection and a broadening compared to the profile without field. For rigid clusters beam broadening measures for the permanent dipole moment, deflection measures for the polarizability. Otherwise, if the clusters undergo internal rotational/vibrational fluctuations on the time scale of the experiment, only an enhanced deflection can be observed instead of a beam broadening [22,23]. With respect

to the harmonic frequency analysis for Si_8 and Si_{11} ¹ and $T_{\text{vib}} \approx T_{\text{nozzle}}$, we can assume a significant vibrational excitation of the silicon clusters. The assumption of strongly vibrationally excited clusters is also supported by former experimental results where a significant beam broadening was observed for Si_{11} at $T_{\text{nozzle}} = 35$ K but only an enhanced deflection at 300 K [24]. Therefore, the Stark effect of vibrationally excited clusters does not only contain a contribution from the electric polarizability α_{el} but also from the permanent dipole moment μ_0 and the measured variable in this experiment is an effective polarizability α_{eff} . If the clusters are sufficiently vibrationally excited, this effect can be taken into account by approximating the Stark effect by a Langevin-Debye type behavior of the effective polarizability

$$E_z \alpha_{eff} = E_z \left\langle \alpha_{el} + \frac{\mu_0^2}{3k_B T} \right\rangle.$$

3 Results and discussion

We have recorded beam profiles for Si_N clusters with $N = 8, 11, 15, 16, 18, 19$ and $21-75$ for deflection voltages of 20, 24 and 28 kV. Missing cluster sizes are not ionized by the excimer laser due to their high ionization potential or show only very weak intensities in the mass spectrum. Figure 1 shows typical beam profiles without and with an electric field of $U = 28$ kV for Si_{15} and Si_{36} , respectively. Gaussian curves are fitted to the experimentally measured intensities. The difference in the maxima represents the deflection $\langle d \rangle$, which is used to calculate the effective polarizability. The width of the Gaussians with and without applied field varies by $\pm 5\%$. Within the uncertainty of the experiment beam broadening is neither observed for Si_{15} , Si_{36} (see Fig. 1) nor for any other cluster size.

In Figure 2 the measured polarizabilities are plotted as a function of the number of atoms N . Measured polarizabilities up to 30 atoms vary strongly and irregularly with their size but never drop below the bulk value within the error of the experiment. We observe a maximum in the effective polarizability for Si_{18} at $(12.4 \pm 2.3) \text{ \AA}^3/\text{atom}$. In an earlier study Schäfer et al. [16] found a qualitatively similar behavior for small clusters but with several quantitative differences compared with the data presented in Figure 2. Clusters with more than 30 atoms have polarizabilities slightly above the bulk value which do not vary significantly with size. For these clusters our results are in good agreement with values from Schäfer et al., taking into account that their apparatus calibration presumably was incorrect [14,16,25].

It is known from several theoretical studies that the electric polarizability α_{el} of silicon clusters does not vary strongly with the cluster size [13,17,18]. Hence, the considerable variations of α_{eff} for some cluster sizes must have

¹ The lowest lying vibrational frequency for Si_8 is at 82 cm^{-1} and 8 other vibrations up to 300 cm^{-1} exist. For Si_{11} the lowest lying frequency is at 60 cm^{-1} , 14 other vibrations lie in the range up to 300 cm^{-1} (at MP2/6-311G** level of theory).

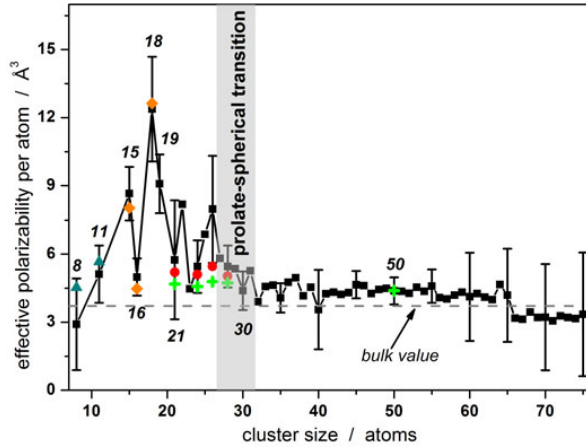


Fig. 2. (Color online) Effective polarizability α_{eff} per atom of Si_N ($N = 8-75$) clusters with typical error bars. For $N \geq 60$ error bars are larger because less data points have been recorded. The bulk polarizability of $\alpha\text{-Si}$ is indicated by the dashed grey line. Colored items represent values from theoretical calculations (Ref. [24]: \blacktriangle , Ref. [18]: \blacklozenge , Ref. [13]: \bullet (prolate structures) and \blackcross (compact structures)).

another reason. The Langevin-Debye model allows a simple analysis of this behavior, explaining it with the presence of a permanent dipole moment (Sect. 2). This interpretation is only valid, if the clusters are “floppy” enough, i.e. the dipole moment is fluctuating due to internal rotations/vibrations thereby allowing a full relaxation of the dipole moment in the electric field [22]. It is important to note that this model only holds true for μ_0 being independent from T , otherwise dramatic deviations from the Langevin-Debye behavior would be observed [26].

Employing the Langevin-Debye model effective polarizabilities are calculated using α_{el} and μ_0 values for lowest lying isomers from several theoretical studies ($T = 300$ K, see Fig. 2 and Tab. 1) [13,14,18,24]. We point out that this procedure assumes that the calculated structures at 0 K are present in our 300 K experiment and that the structural motif does not change on time scale of the experiment (few 100 μs).

The experimental results are in qualitative agreement with theoretical predictions assuming a Langevin-Debye behavior. For Si_8 and Si_{11} no or only small dipole contributions are expected since both clusters have no or only a small dipole moment [24]. For Si_{15} and Si_{18} the experiment yielded very high polarizabilities but a low value for Si_{16} . Deng et al. [18] calculated α_{el} and μ_0 for structures from a genetic algorithm global minimum search by Ho et al. [27]. They found no permanent dipole moment for Si_{16} (C_{2h}). This agrees with the low α_{eff} from the experiment. The lowest lying structures of Si_{15} (C_{3v}) and Si_{18} (C_{3v}) have a high permanent dipole moment (4.36 and 4.86 D) corresponding to an effective polarizability of 8.02 and 12.63 $\text{\AA}^3/\text{atom}$, respectively. These values perfectly meet the experimental data.

Table 1. Effective polarizabilities per atoms for different silicon species calculated from theoretical predictions for α_{el} and μ_0 in the Langevin-Debye model at 300 K. Experimental results for $\alpha_{eff,exp}$ per atom are given in the last column.

N	μ_0/D	$\alpha_{el}/\text{\AA}^3$	$\alpha_{eff}/\text{\AA}^3$	$\alpha_{eff,exp}/\text{\AA}^3$
8 ^a	0.00	4.53	4.53	2.91 ± 2.02
11 ^a	1.30	4.36	5.60	5.12 ± 1.27
15 ^b	2.60	4.36	8.02	8.66 ± 1.17
16 ^b	0.00	4.48	4.48	4.99 ± 0.82
18 ^b	4.16	4.86	12.63	12.37 ± 2.31
21 ^c	0.55	5.09	5.21	5.74 ± 2.61
24 ^c	0.62	4.97	5.10	5.45 ± 1.16
26 ^c	1.10	5.09	5.46	7.96 ± 2.36
28 ^c	0.13	5.03	5.03	5.45 ± 0.92

^aReference [24], ^breference [18] and ^creference [13].

For clusters with 20 to 30 atoms we observe size dependent polarizabilities and still significantly enlarged values compared to the dielectric properties of bulk silicon. Theoretical studies (as well as drift mobility experiments with silicon cations [5]) predict a transition in the growing pattern of silicon clusters from prolate to spherical structures in this size regime [28]. Though prolate cluster geometries can exhibit large dipole moments, spherical clusters are expected to have smaller μ_0 values [13] and hence an effective polarizability closer to α_{el} . Such a transition is qualitatively observed in the experiment for $25 < N < 30$, even if the variance of the polarizability is more pronounced than expected from theory.

Clusters with more than 30 atoms exhibit polarizabilities slightly above or close to the bulk value with respect to the uncertainty of our experiment. The experimental findings are in qualitative agreement with predictions from Ona et al. [14]. Additionally, Jackson et al. pointed out that Si_N clusters ($N > 20$) exhibit a finite electronic spill-out. This effect results in an increased polarizability compared to the bulk value [13]. The experimental results indicate that this description might be reasonable for clusters with more than 30 atoms.

4 Conclusion

Polarizabilities of silicon clusters with less than 80 atoms have been examined employing a molecular beam electric deflection experiment. We interpreted the experimental data within a simple Langevin-Debye model. Especially, the large fluctuations of the polarizability for Si_{15} , Si_{16} and Si_{18} are found to be in reasonable agreement with theoretical predictions. For Si_N ($20 < N < 30$) we observe increased polarizabilities pointing towards more prolate cluster geometries what is supported by theoretical investigations. Results for clusters with more than 30 atoms can be rationalized taking the bulk properties of $\alpha\text{-Si}$ and possibly a finite electronic spill-out into account. All in all we found a good qualitative (and sometimes quantitative) agreement between experiment and theory over the

whole size range and could resolve existing disagreements between theory and earlier experiments [16]. Furthermore, this study is a good starting point for further investigations of the dielectric properties of silicon clusters at cryogenic temperatures. Regarding the room temperature results a considerable permanent dipole moment is expected for Si_{15} and Si_{18} as it recently has been observed for Si_{11} in low temperature deflection experiments [24].

This work has been supported by the Deutsche Forschungsgemeinschaft (Grant No. SCHA885/7-3). D.A.G. acknowledges gratefully a scholarship of the Cusanuswerk.

References

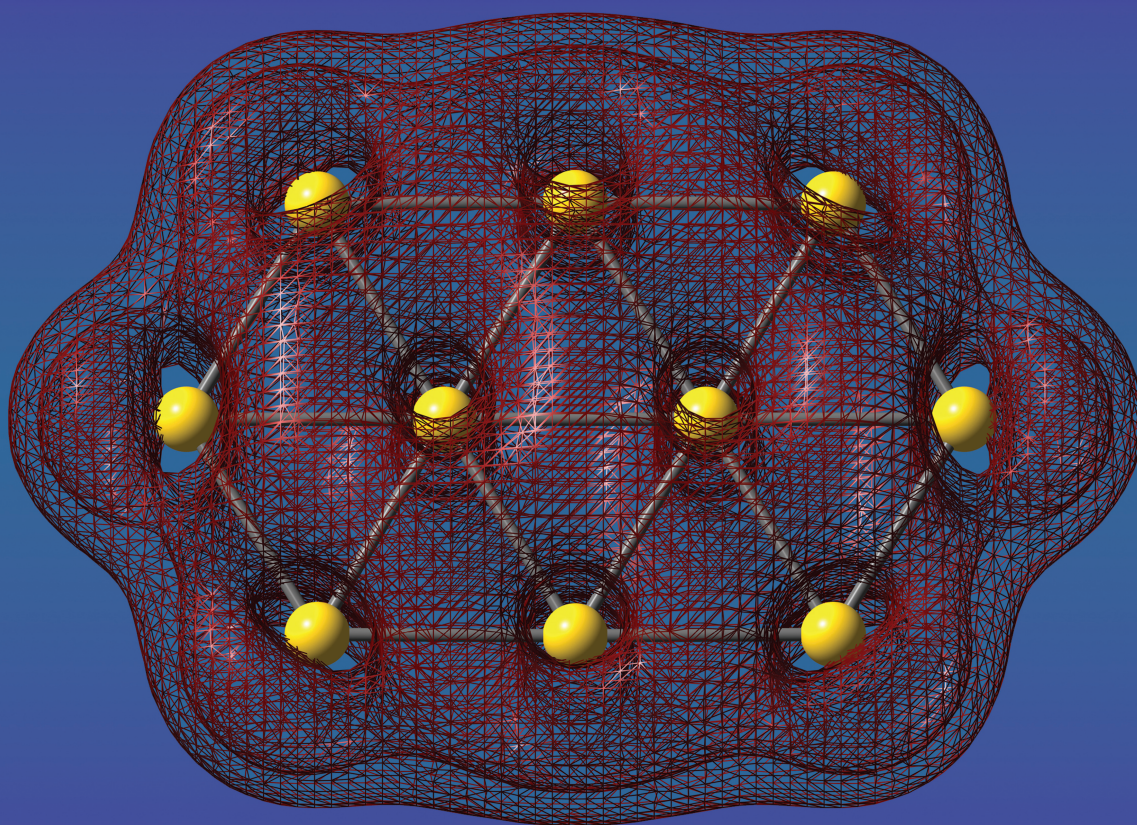
1. S. Iyer, Y. Xie, *Science* **260**, 40 (1993)
2. R. Walters, G. Bourianoff, H. Atwater, *Nat. Mater.* **4**, 143 (2005)
3. J. Valenta, N. Lalic, J. Linnros, *Appl. Phys. Lett.* **84**, 1459 (2004)
4. G. Ledoux, O. Guillois, D. Porterat, C. Reynaud, F. Huisken, B. Kohn, V. Paillard, *Phys. Rev. B* **62**, 15942 (2000)
5. R. Hudgins, M. Imai, M. Jarrold, P. Dugourd, *J. Chem. Phys.* **111**, 7865 (1999)
6. J.T. Lyon, P. Gruene, A. Fielicke, G. Meijer, E. Janssens, P. Claes, P. Lievens, *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 1115 (2009)
7. J. Müller, B. Liu, A.A. Shvartsburg, S. Ogut, J.R. Chelikowsky, K.W.M. Siu, K.M. Ho, G. Gantefor, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 1666 (2000)
8. M. Haertelt, J.T. Lyon, P. Claes, J. de Haeck, P. Lievens, A. Fielicke, *J. Chem. Phys.* **136**, 064301 (2012)
9. A. Fielicke, J.T. Lyon, M. Haertelt, G. Meijer, P. Claes, J. de Haeck, P. Lievens, *J. Chem. Phys.* **131**, 171105 (2009)
10. M.C. McCarthy, P. Thaddeus, *Phys. Rev. Lett.* **90**, 213003 (2003)
11. N.J. Reilly, D.L. Kokkin, X. Zhuang, V. Gupta, R. Nagarajan, R.C. Fortenberry, J.P. Maier, T.C. Steimle, J.F. Stanton, M.C. McCarthy, *J. Chem. Phys.* **136**, 194307 (2012)
12. K.D. Rinnen, M.L. Mandich, *Phys. Rev. Lett.* **69**, 1823 (1992)
13. K. Jackson, M. Yang, I. Chaudhuri, T. Frauenheim, *Phys. Rev. A* **71**, 033205 (2005)
14. O. Ona, V. Bazterra, M. Caputo, J. Facelli, P. Fuentealba, M. Ferraro, *Phys. Rev. A* **73**, 053203 (2006)
15. T. Bachel, R. Schäfer, *Chem. Phys. Lett.* **324**, 365 (2000)
16. R. Schäfer, S. Schlecht, J. Woenckhaus, J.A. Becker, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 471 (1996)
17. I. Vasiliev, S. Ogut, J. Chelikowsky, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 4805 (1997)
18. K. Deng, J. Yang, C.T. Chan, *Phys. Rev. A* **61**, 025201 (2000)
19. M. Schnell, C. Herwig, J. Becker, *Z. Phys. Chem.* **217**, 1003 (2003)
20. S. Schäfer, M. Mehring, R. Schäfer, P. Schwerdtfeger, *Phys. Rev. A* **76**, 052515 (2007)
21. T. Bachel, R. Schäfer, *Rev. Sci. Instrum.* **69**, 3794 (1998)
22. R. Moro, R. Rabinovitch, C. Xia, V.V. Kresin, *Phys. Rev. Lett.* **97**, 123401 (2006)
23. A. Carrera, M. Mobbili, E. Marceca, *J. Phys. Chem. A* **113**, 2711 (2009)
24. D.A. Götz, S. Heiles, R.L. Johnston, R. Schäfer, *J. Chem. Phys.* **136**, 186101 (2012)
25. P. Fuentealba, *Chem. Phys. Lett.* **397**, 459 (2004)
26. I. Compagnon, R. Antoine, D. Rayane, M. Broyer, P. Dugourd, *Phys. Rev. Lett.* **89**, 253001 (2002)
27. K.M. Ho, A.A. Shvartsburg, B. Pan, Z.Y. Lu, C.Z. Wang, J.G. Wacker, J.L. Fye, M.F. Jarrold, *Nature* **392**, 582 (1998)
28. S. Yoo, X.C. Zeng, *J. Chem. Phys.* **124**, 054304 (2006)

Volume 34 | Issues 23–24 | 2013
Included in this print edition:
Issue 23 (September 5, 2013)
Issue 24 (September 15, 2013)

Journal of COMPUTATIONAL CHEMISTRY

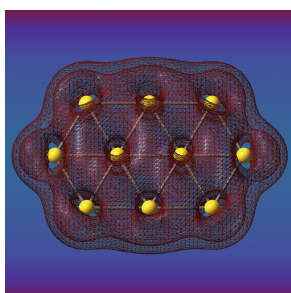
Organic • Inorganic • Physical
Biological • Materials

www.c-chem.org



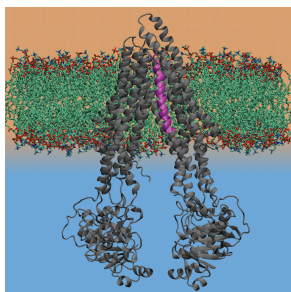
Editors:
Charles L. Brooks III • Masahiro Ehara • Gernot Frenking • Peter R. Schreiner

WILEY



Gold Clusters, Structures, and Energetics

The picture shows the density of the binding $6s$ orbital combination for the most stable predicted planar D_{2h} Au_{10} cluster, presented by Daniel A. Götz, Rolf Schäfer, and Peter Schwerdtfeger on page 1975. The bonding molecular orbital lies deep within the $5d$ space of gold due to relativistic effects stabilizing planar structures. The isomeric three-dimensional C_{2v} structure lies close by in energy, making a prediction for the most stable geometric structure very difficult for quantum chemical methods.



Solvation Thermodynamics

A versatile method for calculating solvation thermodynamic quantities for molecules is developed by Yuichi Harano, Roland Roth, and Shuntaro Chiba on page 1969. The thermodynamic quantities are estimated as a linear combination of four fundamental geometric measures of the atomic species, which are defined by Hadwiger's theorem and the coefficients reflecting their solvation properties. This theoretical treatment enables the solvation free energy to be calculated with high accuracy, despite the limited computational load. The method can be applied to an all-atom molecular model, allowing the stability of these molecules' structures in solution to be evaluated.

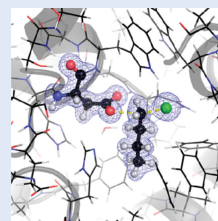
Coming Soon

Look for these important papers in upcoming issues

GTKDynamo: A PyMOL plug-in for QC/MM hybrid potential simulations

José Fernando R. Bachega et al.

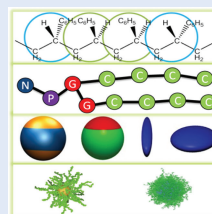
GTKDynamo is a general-purpose, open-source graphical interface that combines the molecular modeling program, pDynamo, with the molecular visualizer, PyMOL. The interface design facilitates the determination of reaction pathways in biological systems using hybrid quantum chemical/molecular mechanical (QC/MM) potentials. DOI: 10.1002/jcc.23346



GALAMOST: GPU-accelerated large-scale molecular simulation toolkit

You-Liang Zhu et al.

A new molecular simulation toolkit is presented to study the self-assembly, phase transition, and other properties of polymeric systems at the mesoscopic scale by using the computational power of GPUs. The hierarchical self-assembly of soft anisotropic particles and the problems related to polymerization can be studied by corresponding models included in this toolkit. DOI: 10.1002/jcc.23365



The Performance of Density Functional and Wavefunction-Based Methods for 2D and 3D Structures of Au₁₀

Daniel A. Götz,^{*,[a]} Rolf Schäfer,^[a] and Peter Schwerdtfeger^[b]

The transition from 2D to 3D structures in small gold clusters occurs around 10 atoms. Density functional theory predicts a planar D_{2h} structure for Au₁₀ in contrast to recent second-order Møller–Plesset perturbation theory calculations, which predict a 3D C_{2v} arrangement. The validity of the use of single-reference second-order Møller–Plesset theory for near metallic systems remains, however, questionable. On the other hand, it is less than clear how well density functional approximations perform for such clusters. We, therefore, decided to carry out quantum chemical calculations for Au₁₀ using a variety of different density functionals as well as wavefunction-based methods including coupled cluster

theory to compare the different energetically low lying 2D and 3D cluster isomers. The results are perhaps not encouraging showing that most computational methods do not predict correctly the energetic sequence of isomers compared to coupled cluster theory. As perturbative triple corrections in the coupled cluster treatment change the order in cluster stability, the onset of 2D to 3D transition in these gold clusters remains elusive. As expected, second-order Møller–Plesset theory is not suitable for correctly describing such systems.

DOI: 10.1002/jcc.23338

Introduction

When a cluster grows toward the bulk, the correct prediction of its structure and transformation toward the solid state becomes computationally a daunting demand.^[1] For example, it is currently not known when rare-gas elements, which are rather well described by simple and computationally efficient additive two-body potentials, converge toward the bulk fcc structure.^[2,3] The situation is even worse for metallic systems as the electronic structure problem becomes highly multiconfigurational (strong correlation), and single reference wavefunction-based theory, with only a limited number of electrons in the active space, will eventually fail. More seriously, as the gap between highest occupied (HOMO) and lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) closes, standard Rayleigh–Schrödinger perturbation theory becomes rather useless.^[4–6] While local density functionals are known to describe bulk metallic systems reasonably well,^[7] and recent progress has been made describing metallic systems by screened hybrid functionals,^[8–12] the performance of current density functional approximations for small metallic clusters is not clear, and the prediction for the onset of metallic behavior as the cluster grows toward the bulk remains elusive.^[13]

Gold clusters and nanoparticles have attracted an almost unprecedented attention in the past two decades in the area of cluster science.^[14] This stems from Haruta's discovery in 1987 that gold nanomaterials show unexpected catalytic activities.^[15–18] It is now well established that gold clusters do not follow the usual pattern of cluster growth predicted from typical Lennard–Jones, Morse, or Gupta potentials, which all favor a maximum coordination and, therefore, 3D structures.^[19,20] For example, Au₆ prefers a trigonal planar D_{3h} structure in the

gas phase^[21] and not as one naively expects a 3D octahedral structure. The preferred planarity of small gold cluster compounds is a relativistic effect.^[22,23] However, the onset of the 2D to 3D transition in gold clusters is currently not well understood and different quantum chemical methods predict different global minimum structures. It was recently shown from density functional theory (DFT) calculations that the 2D to 3D transition occurs somewhere between Au₆ and Au₁₄.^[24] However, in a recent paper, the validity of the density functional approach was questioned as single reference second-order Møller–Plesset perturbation theory (MP2) gave a D_{2d} 3D ground state structure rather than the predicted DFT D_{2h} 2D arrangement for Au₁₀.^[25] As Au₁₀ is closed shell and within the 2D/3D transition area, we decided to reinvestigate the different structures and perform a comparison of different density functional and wavefunction-based methods to discuss the validity of such approximations for (near) metallic clusters.

[a] D. A. Götz, R. Schäfer

Eduard-Zintl-Institut für Anorganische und Physikalische Chemie, Technische Universität Darmstadt, Germany

[b] P. Schwerdtfeger

Centre for Theoretical Chemistry and Physics, The New Zealand Institute for Advanced Study, Massey University Albany, 0745, Auckland, New Zealand

E-mail: goetz@cluster.pc.chemie.tu-darmstadt.de

Contract grant sponsor: Alexander von Humboldt Foundation (Bonn) (to P.S.)

Contract grant sponsor: Deutsche Forschungsgemeinschaft; Contract grant number: SCHA885/10-1

© 2013 Wiley Periodicals, Inc.

Table 1. Bond lengths r_e in Å, harmonic vibrational frequencies ω_e in cm^{-1} , and dissociation energies D_0 in eV (corrected for ZPVE) for Au_2 using various density functionals and wavefunction-based methods with an aug-cc-pVDZ-PP basis set and ECP60MDF pseudopotential.

	r_e	ω_e	D_0		r_e	ω_e	D_0
SVWN	2.463	194.1	2.92	TPSS	2.514	178.5	2.29
BP86	2.523	174.7	2.27	SO TPSS	2.492	189.2	2.47
PBE	2.524	173.8	2.29	SO TPSS ^[a]	2.506	183.1	2.34
PBEsol	2.486	185.9	2.56	MP2	2.450	205.8	2.60
B3LYP	2.549	168.4	1.97	MP3	2.532	179.4	1.82
B3PW91	2.524	175.6	2.01	MP4	2.475	195.2	2.54
CAM-B3LYP	2.528	178.0	1.89	CCSD	2.505	186.2	2.06
M06-L	2.546	170.0	2.28	CCSD(T)	2.501	186.6	2.26
M06	2.578	162.4	2.17	Exp. ^[b]	2.472	190.9	2.30

Note that SO-DFT overestimates the dissociation energy when p-functions are contracted. [a] aug-cc-pVDZ-PP basis set with uncontracted p functions (5s8p4d2f), Ref. [30]. [b] Ref. [31].

Methodology

For our study, we considered more than 20 structures of Au_{10} obtained from a genetic algorithm search by Assadollahzadeh and Schwerdtfeger, a simulated annealing procedure by David et al. and structures reported by Choi et al.^[24–26] The input structures were initially relaxed using the local spin density approximation functional SVWN5^[27,28] and a Los-Alamos pseudopotential with double-zeta basis set (LANL2DZ) for gold,^[29] as this combination of methods is most computer time efficient. Subsequent structure optimizations were carried out using MP2 and a variety of common density functionals (see Table 1 for preliminary results for the properties of Au_2) employing the aug-cc-pVDZ-PP basis set by Peterson and Puzarini in combination with the scalar relativistic energy consistent Stuttgart pseudopotential (ECP60MDF).^[30,32] We employed the SVWN5 functional,^[27,28] the generalized gradient approximation (GGA) functionals BP86,^[33,34] PBE^[35], and PBEsol (with parameters changed for solid-state calculations),^[36] the hybrid-GGA functionals B3LYP and B3PW91,^[32,37,38] the long-range corrected CAM-B3LYP functional by Handy and coworkers,^[39] the meta-GGA functionals TPSS^[40] and M06-L,^[41] as well as the Minnesota meta-hybrid functional M06.^[42] Structure optimizations were carried out using a modified version of the NWChem Quantum Chemistry program package (Version 6.1.1)^[43] for the PBEsol functional and the parallel version of the Gaussian09 program package.^[44] Some previously reported structures were outside the low energy range considered here or did not represent true minima, so only nine are considered in this study. Subsequent frequency analyses revealed that all structures reported here are true minima. The obtained frequencies were used to calculate the zero-point vibrational energy (ZPVE) correction to the total electronic energy.

Spin-Orbit (SO) effects are supposed to have only small influence on the structure of gold clusters, but may become important for relative energies between energetically close lying gold isomers.^[45–47] In order to examine the role of SO coupling on relative energies of Au_{10} clusters, SO-DFT calculations were performed for the nine lowest lying structures from the DFT/TPSS structure optimization using NWChem.^[43] We applied the TPSS functional in combination with a partially uncontracted aug-cc-pVDZ-PP basis set, (9s8p7d2f) →

[5s8p4d2f], and an ECP60MDF pseudopotential.^[30,32] Note that an uncontracted valence p-set is important for obtaining stable SO results, otherwise the SO contribution to the dissociation energy of Au_2 is overestimated (as for example reported by Shi et al.,^[47] see also Table 1).

Results from the initial DFT/TPSS structure optimization were used for all single-point second-, third- (MP3), and fourth-order (MP4 = MP4SDTQ) Møller-Plesset perturbation theory and coupled cluster calculations. The TPSS functional delivered the best overall agreement with experimental data for the gold dimer of all density functionals (Table 1). MP n ($n = 2–4$) and coupled cluster (CC) calculations were carried out with a cc-pVnZ-PP ($n = \text{D}, \text{T}$) basis set and ECP60MDF pseudopotential for gold.^[30,32] In the CC calculations, the 40 lowest lying occupied (5s5p) core orbitals in gold and the 10 highest lying virtual orbitals were excluded from the excitations. Coupled cluster single doubles (CCSD) and CCSD plus perturbative triples (CCSD(T)) energies were corrected for the restricted active orbital space by adding the difference of the MP2 energies between the full and restricted space to the final energy of the coupled cluster calculations. This is justified as the energy gap between low lying core and virtual orbitals are rather large.

Ionization potentials (IP) and singlet–triplet gaps (ΔE_{ST}) of the TPSS structures were calculated at the CCSD(T) level of theory employing the same basis set and pseudopotential for gold. Here, ΔE_{ST} is the energy difference between singlet and triplet state for a fixed geometry. HOMO–LUMO gaps, polarizabilities, and dipole moments were calculated using TPSS/aug-cc-pVTZ-PP. The TPSS functional in combination with the triple-zeta basis set yields a dipole polarizability of 5.342 Å^3 for the ^2S ground state of the gold atom in very good agreement with the 5.344 Å^3 from a CCSD(T) Douglas–Kroll calculation by Neogrady et al.^[48] Dipole polarizabilities are reported as isotropic polarizabilities α_{iso} which are obtained from the independent components of the polarizability tensor (α_{ij}),

$$\alpha_{\text{iso}} = \frac{1}{3} \text{tr}(\alpha_{ij}) \quad (1)$$

The orientation dependent part of the polarizability, α_{aniso} , is calculated from the polarizability tensor as,

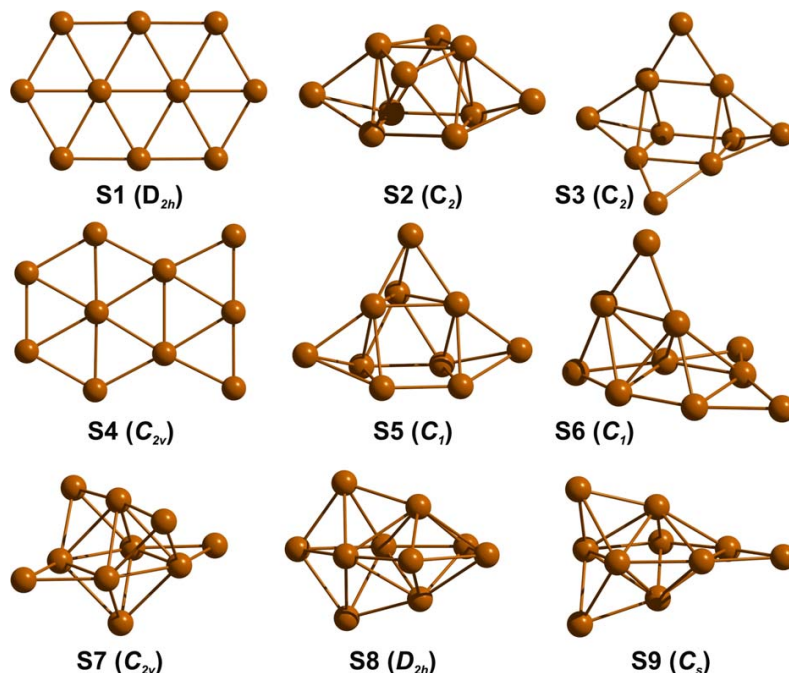


Figure 1. Structures of Au_{10} isomers after TPSS/aug-cc-pVDZ-PP optimization. Cluster symmetries are given in brackets. Nomenclature of the individual isomers is guided by the energy order at the CCSD(T)/cc-pVTZ-PP level of theory.

$$\alpha_{\text{aniso}} = \left(\frac{1}{2} \left(3 \left(\text{tr}(\alpha_{ij})^2 \right) - \left(\text{tr}(\alpha_{ij}) \right)^2 \right) \right)^{1/2} \quad (2)$$

Results and Discussion

Structure optimization

Figure 1 displays the nine lowest lying structures on the TPSS energy surface. The structural motifs of the input structures were preserved during the geometry optimization for most isomers and methods applied. The tetra-capped trigonal prism S3, which has been reported previously by different authors,^[24,26] turns out to be slightly distorted at the M06-L and MP2 levels of theory. This applies also for isomer S5, its trigonal prism is distorted at the M06, M06-L, SVWN, CAM-B3LYP, and MP2 level of theory. Isomer S2, which is a trigonal prism with both triangular faces and two rectangular faces capped has not been reported before. It is the result of a structure optimization of an isomer suggested by Choi et al.,^[26] and turns out to be a low lying isomer for all methods employed.

Relative energies of the nine gold decamers after structure optimization are given in Table 2. GGA and hybrid GGA functionals clearly favor 2D over 3D structures. The planar structure S1 is the lowest lying isomer for all of these functionals (apart from cam-B3LYP), followed by planar S4. The lowest lying 3D structure for GGA functionals is S3 (25.6–27.8 kJ/mol higher in energy than S1), hybrid GGA functionals find also S6 to be a low lying 3D structure. At the MP2 level of theory, the picture is reversed. Both 3D structures, S2 and S8, are the lowest lying

structures, whereas S1 is the lowest lying 2D structure, but 71.0 kJ/mol higher in energy than the global minimum. The MP2 results are in quantitative agreement with the MP2 results for Au_{10} by David et al.^[25] The situation is less distinctive for the meta-GGA and hybrid meta-GGA functionals. Although TPSS yields a planar minimum structure, M06-L and M06 are the only functionals which result in a nonplanar lowest lying isomer (S8 and S3, respectively). Favoring planar structures decreases somewhat from the hybrid functionals (B3LYP, B3PW91) → GGA functionals (BP86, PBE96) → meta-GGA (TPSS) → hybrid meta-GGA (M06, minimum structure is 3D).

Including SO coupling stabilizes all 3D isomers relative to planar S1 by 0.8–14.5 kJ/mol (Table 2). A slight destabilization by 3.3 kJ/mol of planar isomer S4 is observed. The destabilization of planar gold anions by SO effects was previously observed by Johansson et al.^[46] and attributed to more effective participation of the $6p_{1/2}$ orbitals in the chemical bonding. As the planar S1 isomer is strongly favored over any 3D isomer on TPSS/aug-cc-pVDZ-PP level of theory, SO effects do not influence this result, that is, they change the relative energy order only if the energy differences between the different isomers become small.

Relative energies from perturbation theory single point calculations can be found in Table 3 and are depicted in Figure 2. MP2 finds a nonplanar minimum structure, irrespective of the basis set applied. S8 is the minimum structure with the aug-cc-pVDZ-PP basis set, but only 2.1 kJ/mol lower in energy than S2, which becomes the lowest lying isomer with the aug-cc-pVTZ-PP basis set (14.1 kJ/mol lower in energy than S8). The planar structure S1 is highly unfavored in both cases, even if its relative destabilization compared to the lowest lying isomer decreases when the basis set is improved. Nonplanar structures are also favored when higher-order perturbation theory is employed, but show significant differences in the relative energy order. Although the energy order at the MP4 level of theory is almost identical to MP2 with S8 and S2 as lowest lying structures, these become high energy isomers at the MP3 level of theory. Instead, the tetra-capped trigonal prism S3 becomes the minimum structure. The planar S1 structure is 20.0 kJ/mol higher in energy than the nonplanar minimum, and hence less destabilized compared to MP2 and MP4.

Coupled cluster relative energies are shown in Table 3. CCSD finds nonplanar S3 as the minimum structure with the DZ basis set applied. Improving the basis set leads to a

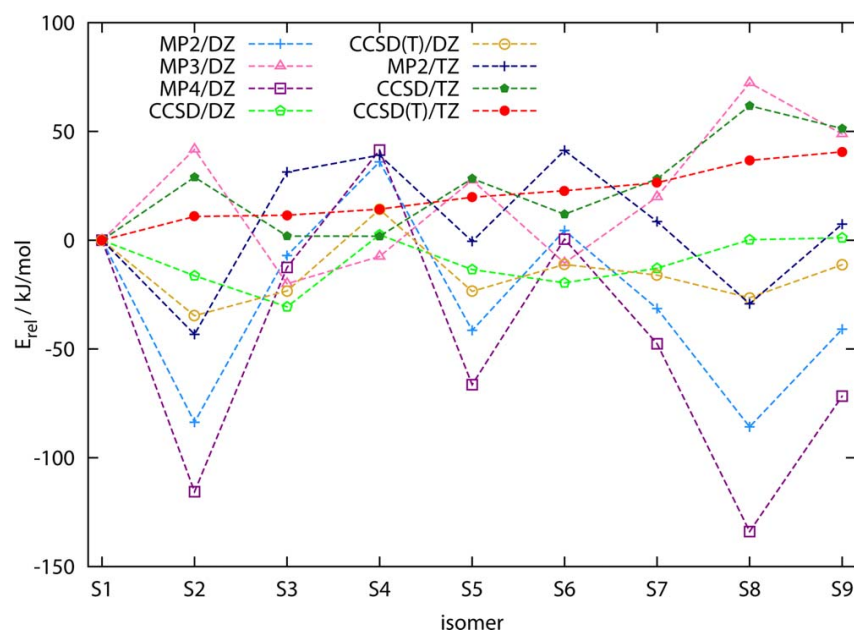


Figure 2. Relative energies compared to isomer S1 from MP n and CC calculations with cc-pVDZ-PP (DZ) and cc-pVTZ-PP (TZ) basis set.

destabilization of the nonplanar structures (as for MP2) by 31.4–61.6 kJ/mol and S1 becomes the minimum structure. This is in agreement with similar findings for Au₈ by Olson and Gordon.^[49] The second planar isomer S4 experiences only a slight stabilization compared to S1 upon improving the basis set. Also CCSD(T) favors nonplanar structures with a DZ basis set and finds S2 to be the lowest lying isomer. Similar to CCSD, improving the basis set gives S1 as the lowest lying isomer due to a destabilization of the nonplanar structures by 33.9–63.1 kJ/mol. The strong influence of the basis set on the relative energy order indicates that a DZ basis set is not

Table 2. Relative energies (in kJ/mol) for nine neutral Au₁₀ isomers using different density functionals and MP2 after structure optimization.

Method	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8	S9	MAD	LD
SVWN	0.0	3.5	21.8	27.8	26.5	39.0	36.5	16.8	34.4	10.0	−19.9
BP86	0.0	56.1	27.4	10.6	50.3	39.9	62.3	81.3	73.6	25.1	45.1
PBE	0.0	49.0	27.8	12.6	45.9	38.6	57.5	70.4	66.4	21.0	38.1
PBEsol	0.0	25.8	25.6	20.2	26.9	40.1	46.5	41.1	49.4	10.3	20.1
B3LYP	0.0	73.6	27.1	2.1	66.9	20.8	69.9	108.6	87.6	33.5	71.9
B3PW91	0.0	56.9	27.0	8.0	53.8	28.0	58.6	81.2	71.5	23.8	45.9
cam-B3LYP	0.1	60.9	13.1	0.0	51.3	8.3	53.5	92.1	72.3	25.1	55.5
M06-L	53.4	48.5	59.8	73.2	57.9	70.6	65.3	0.0	55.0	41.5	58.9
TPSS	0.0	31.5	24.8	15.4	31.7	32.9	43.9	42.6	47.1	9.7	20.6
ΔZPVE	0.0	−0.1	−0.2	0.0	0.0	−0.2	−0.1	−0.2	−0.2		
ΔSO	0.0	−7.0	−1.3	3.3	−7.3	−0.8	−5.0	−14.5	−7.7		
M06	5.4	15.8	0.0	21.4	15.8	32.0	10.9	15.3	17.6	11.4	−23.0
MP2	71.0	0.0	79.5	112.2	33.2	92.0	54.0	1.5	46.1	44.3	97.9

Correction terms for zero-point vibrational energy (ΔZPVE) and spin-orbit coupling (ΔSO) are given in detail for the TPSS functional results. Mean average deviations (MAD) and largest deviations (LD) against CCSD(T)/cc-pVTZ-PP as benchmark are given in the last two columns.

Table 3. Relative energies (in kJ/mol) for nine neutral Au₁₀ isomers using different wave function based methods.

Method	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8	S9	MAD	LD
MP2/cc-pVDZ-PP	85.8	2.1	78.9	121.8	44.4	90.3	54.5	0.0	44.9	47.9	107.5
MP2/cc-pVTZ-PP	43.3	0.0	74.6	82.5	42.9	84.6	51.9	14.1	50.8	36.5	68.2
MP3/cc-pVDZ-PP	20.0	61.7	0.0	12.4	47.5	9.5	39.9	92.3	68.8	24.7	55.6
MP4/cc-pVDZ-PP	133.9	18.3	121.4	175.3	67.6	134.4	86.3	0.0	62.2	76.6	161.0
CCSD/cc-pVDZ-PP	30.6	14.3	0.0	33.0	17.0	11.0	17.7	30.7	31.6	11.4	30.6
CCSD/cc-pVTZ-PP	0.0	29.0	1.9	1.8	28.3	11.9	28.2	61.8	51.3	15.9	25.1
CCSD(T)/cc-pVDZ-PP	34.7	0.0	11.4	48.9	11.2	23.6	18.7	8.3	23.4	10.8	34.7
CCSD(T)/cc-pVTZ-PP	0.0	10.9	11.5	14.3	19.8	22.8	26.4	36.7	40.6		
(T)/cc-pVDZ-PP ^[a]	0.0	−18.4	7.2	11.7	−10.0	8.4	−3.1	−26.6	−12.4		
(T)/cc-pVTZ-PP ^[a]	0.0	−18.1	9.6	12.5	−8.4	10.9	−1.8	−25.1	−10.7		

Mean average deviations (MAD) and largest deviations (LD) against CCSD(T)/cc-pVTZ-PP as benchmark are given in the last two columns. [a] Influence of triple corrections to relative isomer energies.

Table 4. Singlet-triplet gaps (ΔE_{ST}) and ionization potentials (IP) in eV, dipole polarizabilities (α) per atom in \AA^3 , and dipole moments μ in Debye for nine Au_{10} isomers.

Method	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8	S9
CCSD(T)/cc-pVTZ-PP									
ΔE_{ST}	1.49	1.51	1.34	1.67	1.38	1.56	1.57	1.08	1.15
IP	7.52	7.19	6.93	7.92	7.03	7.16	7.04	6.86	7.04
TPSS/aug-cc-pVTZ-PP									
α_{iso}	65.09	56.10	58.59	66.19	57.14	59.88	58.13	57.39	58.97
α_{aniso}	61.75	25.12	20.14	60.75	25.76	24.89	21.25	29.03	30.01
μ	0.00	0.42	1.07	0.46	1.63	1.39	1.26	0.00	1.53

sufficient for the description of the gold decamer.

Including the perturbative triples correction leads to a relative stabilization of the most nonplanar structures, irrespective of the basis set (not for S3 and S6, see Table 3). The destabilization of planar isomers due to the triples is not large enough to change the predicted minimum structure when a TZ basis set is employed. Olson and Gordon pointed out that the stabilization of individual structures by triples correction is basically independent of the basis set applied. Differences in the triples correction are ≤ 2.5 kJ/mol, which is similar to the cited study,^[49] hence we expect S1 to remain the lowest lying isomer even upon further improvement of the basis set.

The energy order predicted by the MP_n series shows major deviations from the CCSD(T) behavior. Even MP4 does not approach the CC results and deviates even further than MP2 from our best CCSD(T) result. Table 3 also contains the mean average deviation (MAD) and the largest deviations from the best coupled cluster results for the different isomers relative to S1. Although the MAD slightly improves upon improving the basis set at the MP2 level of theory, and going from MP2 to

MP3, it significantly worsens from MP3 to MP4. This clearly indicates that the Møller–Plesset perturbation theory does not converge smoothly for Au_{10} . The HOMO–LUMO gaps for the Au_{10} clusters vary between 1.0 and 1.7 eV (Table 4) and are obviously small enough to cause nonconvergence in this perturbation series. As the HOMO–LUMO gap becomes even smaller for larger gold clusters going toward the metallic state, we expect an early onset of divergence in the Møller–Plesset perturbation series.

One may be tempted to take the ten $6s$ -orbitals into a multireference space to capture most of the static correlation and perform a multireference configuration interaction calculation. This should take care of the strong correlation problem in metallic clusters of gold. This is, however, not possible, as an analysis reveals that the binding $6s$ combination of the Au_{10} cluster lies deep within the $5d$ -core leading to substantial $5d6s$ -hybridization as shown in the picture of the Table of Contents. Hence, the required multireference space is already too large for Au_{10} , and solving the strong correlation problem for larger clusters becomes a daunting task. We, therefore, rely on

single-reference coupled cluster theory as our reference system. Here, of course, the question persists if the truncation in the coupled cluster expansion yields reliable results for Au_{10} . However, we do not see a large divergence behavior by adding the perturbative triples to our CCSD result, even if the relative energies change. We, therefore, are confident that the CCSD(T)/aug-cc-pVTZ-PP results are most trustworthy. The question now is if the various density functional approximations used give similar results compared to CCSD(T).

The performance of different functionals compared to CCSD(T) is

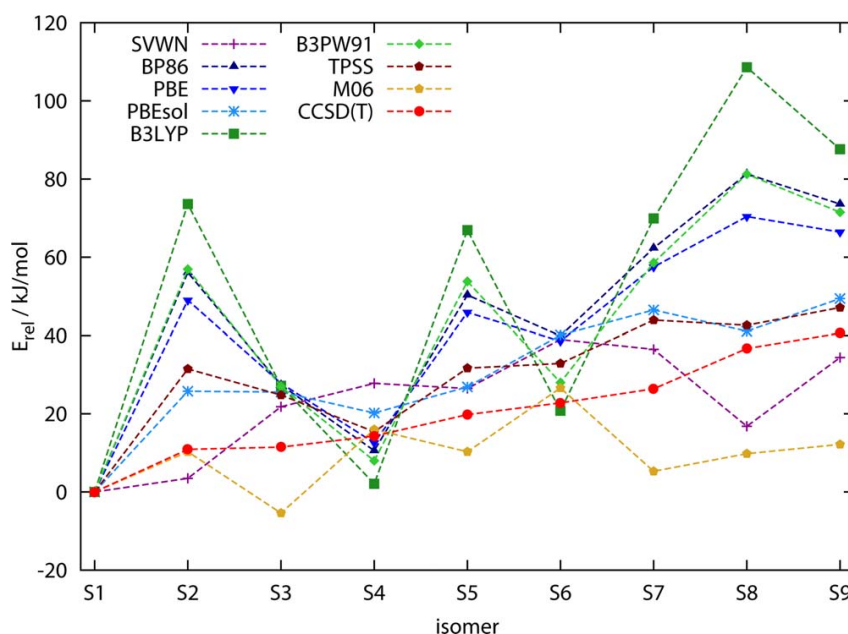


Figure 3. Relative energies compared to isomer S1 from DFT calculations and CCSD(T)/cc-pVTZ-PP. [Color figure can be viewed in the online issue, which is available at wileyonlinelibrary.com.]

depicted in Figure 3. Although, all functionals apart from M06-L and M06 predict S1 as minimum structure in accordance with CCSD(T), their overall performances is far better compared to the Møller–Plesset perturbation series. The local density approximation SVWN, the PBEsol functional designed for bulk systems and the TPSS functional perform best. Adding exact exchange does not help, that is, the hybrid functionals (B3LYP, B3PW91) overestimate the stability of planar structures, and the nonplanar structures become too unstable than one would expect from CCSD(T). This effect has been observed before for the B3LYP functional, and can be attributed to the underestimation of the Au–Au interaction (overestimation of the Au–Au bond length),^[46,50] see also Table 1.

Finally, Table 4 shows singlet–triplet gaps and ionization energies at the CCSD(T) level of theory, and HOMO–LUMO gaps and dielectric properties at the TPSS level of theory. The singlet–triplet gaps range from 1.1–1.7 eV. The smallest closed shell gold cluster Au₂ has an experimental singlet–triplet gap of 2.439 eV.^[31] HOMO–LUMO gaps range from 1.0–1.4 eV, and the results for isomer S4 and S9 are in good agreement with Ref. [24]. Isomers S1 and S7 have zero permanent dipole moment due to their symmetry, all other clusters exhibit dipole moments between 0.4 and 1.7 D. Polarizabilities are increased for the planar structures S9 and S10 compared to 3D isomers. The 2D isomers naturally have the largest value for the anisotropy of the polarizability. Beside the facts already mentioned above, the singlet–triplet and HOMO–LUMO gaps indicate that the gold decamers have not reached the metallic state yet. This is also supported by the significant dipole moments, as a metallic particle would exhibit a zero dipole moment at large cluster size. Nevertheless, the nonconvergence of the MP series strongly indicates that gold clusters with 10 atoms already are in an intermediate size regime between the metallic and nonmetallic state.

Conclusions

This case study shows that the theoretical treatment of larger gold clusters becomes rather difficult, especially when the system grows toward the metallic state. In this intermediate region, different quantum chemical methods can predict structural properties which can vary widely and be rather contradictory. For Au₁₀, many-body perturbation theory up to fourth order for electron correlation cannot predict the correct order in stability due to strong correlation and a small HOMO–LUMO gap. This is valuable information (even though it should be evident) as MP2 is commonly used to analyze properties for Au_N clusters in the literature.^[25,26] Density functional theory also differs from CCSD(T) predictions; however, this method performs generally much better than MP_n, and meta-GGA functional such as TPSS gives isomer stabilities in good agreement with CCSD(T). The results are evaluated with CCSD(T) as the benchmark method which works reasonably well for the Au₁₀ cluster. Our results suggest that the planar isomer represents the global minimum structure as found previously in a genetic algorithm search.^[24] However, as the system becomes more multireference with increasing cluster size, this method

may not be applicable anymore. Hence, describing correctly large metallic clusters will still remain a challenge to quantum chemists. Furthermore, future quantum chemical studies should also include dynamic effects at finite temperatures. Here, more experimental work is also required. However, most studies are limited to charged gold clusters.^[46,51–53] As different gold decamers exhibit sufficient differences in their electric dipole moments and polarizabilities, it is perhaps possible to discriminate them in an electric molecular beam deflection experiment.^[54]

Acknowledgments

The authors thank Mark S. Gordon (Iowa State University) for helpful comments on the manuscript, Kwang. S. Kim for providing some cluster structures and Andrew Punnett for technical support. D.A.G. is deeply grateful for a scholarship of the Cusanuswerk.

Keywords: gold clusters, structure and energetics • density functional theory • coupled cluster theory • Møller–Plesset perturbation theory

How to cite this article: D. A. Götz, R. Schäfer, P. Schwerdtfeger. *J. Comput. Chem.* **2013**, *34*, 1975–1981. DOI: 10.1002/jcc.23338

- [1] S. M. Ghazi, S. Zorriasatein, D. G. Kanhere, *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 2659.
- [2] P. Schwerdtfeger, N. Gaston, R. P. Krawczyk, R. Tonner, G. E. Moyano, *Phys. Rev. B* **2006**, *73*, 064112.
- [3] N. V. Krainyukova, R. E. Boltnev, E. P. Bernard, V. V. Khmelenko, D. M. Lee, V. Kiryukhin, *Phys. Rev. Lett.* **2012**, *109*, 245505.
- [4] P. M. W. Gill, M. W. Wong, R. H. Nobes, L. Radom, *Chem. Phys. Lett.* **1988**, *148*, 541.
- [5] P. M. W. Gill, J. A. Pople, L. Radom, R. H. Nobes, *J. Chem. Phys.* **1988**, *89*, 7307.
- [6] K. Raghavachari, G. Trucks, *J. Chem. Phys.* **1989**, *91*, 1062.
- [7] V. van Doren, C. van Alsenoy, P. Geerlings, Eds., *Density Functional Theory and its Applications to Materials*; AIP: Melville, NY, **2001**.
- [8] J. Tao, J. P. Perdew, V. N. Staroverov, G. E. Scuseria, *Phys. Rev. Lett.* **2003**, *91*, 146401.
- [9] J. Heyd, G. E. Scuseria, M. Ernzerhof, *J. Chem. Phys.* **2003**, *118*, 8207.
- [10] J. Heyd, G. E. Scuseria, *J. Chem. Phys.* **2004**, *121*, 1187.
- [11] J. Heyd, J. E. Peralta, G. E. Scuseria, R. L. Martin, *J. Chem. Phys.* **2005**, *123*, 174101.
- [12] J. Paier, M. Marsman, K. Hummer, I. C. Kresse, G. Gerber, J. G. Ángyán, *J. Chem. Phys.* **2006**, *124*, 154709.
- [13] G. E. Moyano, R. Wesendrup, T. Söhnel, P. Schwerdtfeger, *Phys. Rev. Lett.* **2002**, *89*, 103401.
- [14] P. Schwerdtfeger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 1892.
- [15] M. Haruta, T. Kobayashi, H. Sano, N. Yamada, *Chem. Lett.* **1987**, *16*, 405.
- [16] M. Haruta, *Chem. Rec.* **2003**, *3*, 75.
- [17] T. Ishida, M. Haruta, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 7154.
- [18] M. Haruta, *ChemPhysChem.* **2007**, *8*, 1911.
- [19] A. Hermann, R. P. Krawczyk, M. Lein, P. Schwerdtfeger, I. P. Hamilton, J. J. P. Stewart, *Phys. Rev. A* **2007**, *76*, 013202.
- [20] X. Wu, S. Chen, Y. Sun, Y. Chen, *Comput. Theor. Chem.* **2012**, *1002*, 43.
- [21] G. Bravo-Pérez, I. L. Garzón, O. Novaro, *J. Mol. Struct. (Theochem)* **1999**, *493*, 225.
- [22] H. Häkkinen, U. Landman, *Phys. Rev. B* **2000**, *62*, R2287.
- [23] H. Häkkinen, M. Moseler, U. Landman, *Phys. Rev. Lett.* **2002**, *89*, 033401.

- [24] B. Assadollahzadeh, P. Schwerdtfeger, *J. Chem. Phys.* **2009**, *131*, 064306.
- [25] J. David, D. Guerra, A. Restrepo, *Chem. Phys. Lett.* **2012**, *539*, 64.
- [26] Y. C. Choi, W. Y. Kim, H. M. Lee, K. S. Kim, *J. Chem. Theory Comput.* **2009**, *5*, 1216.
- [27] J. Slater, *The Self-Consistent Field for Molecular and Solids*, Vol. 4; McGraw-Hill: New York, **1974**.
- [28] S. H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Can. J. Phys.* **1980**, *58*, 1200.
- [29] W. R. Wadt, P. J. Hay, *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 284.
- [30] K. Peterson, C. Puzzarini, *Theor. Chem. Acc.* **2005**, *114*, 283.
- [31] K. Huber, G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure*; Van Nostrand Reinhold: New York, **1979**.
- [32] D. Figgen, G. Rauhut, M. Dolg, H. Stoll, *Chem. Phys.* **2005**, *311*, 227.
- [33] A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098.
- [34] J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **1986**, *33*, 8822.
- [35] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865.
- [36] J. P. Perdew, A. Ruzsinszky, G. I. Csonka, O. A. Vydrov, G. E. Scuseria, L. A. Constantin, X. Zhou, K. Burke, *Phys. Rev. Lett.* **2008**, *100*, 136406.
- [37] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785.
- [38] J. P. Perdew, Y. Wang, *Phys. Rev. B* **1992**, *45*, 13244.
- [39] T. Yanai, D. P. Tew, N. C. Handy, *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *393*, 51.
- [40] J. Tao, J. Perdew, V. Staroverov, G. Scuseria, *Phys. Rev. Lett.* **2003**, *91*, 146401.
- [41] Y. Zhao, D. G. Truhlar, *J. Chem. Phys.* **2006**, *125*, 194101.
- [42] Y. Zhao, D. Truhlar, *Theor. Chem. Acc.* **2008**, *120*, 215.
- [43] M. Valiev, E. J. Bylaska, N. Govind, K. Kowalski, T. P. Straatsma, H. J. J. van Dam, D. Wang, J. Nieplocha, E. Apra, T. L. Windus, W. A. de Jong, *Comput. Phys. Commun.* **2010**, *181*, 1477.
- [44] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, Ö. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, D. J. Fox, Gaussian, Gaussian 09, Revision A.1, Inc., Wallingford CT, 2009.
- [45] L. Xiao, L. Wang, *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *392*, 452.
- [46] M. P. Johansson, A. Lechtken, D. Schooss, M. M. Kappes, F. Furche, *Phys. Rev. A* **2008**, *77*, 053202.
- [47] Y.-K. Shi, Z. H. Li, K.-N. Fan, *J. Phys. Chem. A* **2010**, *114*, 10297.
- [48] P. Neogrady, V. Kello, M. Urban, A. J. Sadlej, *Int. J. Quantum Chem.* **1997**, *63*, 557.
- [49] R. M. Olson, M. S. Gordon, *J. Chem. Phys.* **2007**, *126*, 214310.
- [50] S. Wang, W. Schwarz, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 1266.
- [51] F. Furche, R. Ahlrichs, P. Weis, C. Jacob, S. Gilb, T. Bierweiler, M. Kappes, *J. Chem. Phys.* **2002**, *117*, 6982.
- [52] S. Gilb, P. Weis, F. Furche, R. Ahlrichs, M. Kappes, *J. Chem. Phys.* **2002**, *116*, 4094.
- [53] H. Häkkinen, B. Yoon, U. Landman, X. Li, H. Zhai, L. Wang, *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 6168.
- [54] D. A. Götz, S. Heiles, R. L. Johnston, R. Schäfer, *J. Chem. Phys.* **2012**, *136*, 186101.

Received: 25 February 2013
Revised: 24 April 2013
Accepted: 25 April 2013
Published online on 29 May 2013





Influence of spin-orbit effects on structures and dielectric properties of neutral lead clusters

D. A. Götz,^{1,a)} A. Shayeghi,¹ R. L. Johnston,² P. Schwerdtfeger,³ and R. Schäfer¹

¹Eduard-Zintl-Institut für Anorganische und Physikalische Chemie, Technische Universität Darmstadt, 64287 Darmstadt, Germany

²School of Chemistry, University of Birmingham, Edgbaston, Birmingham B15 2TT, United Kingdom

³Centre for Theoretical Chemistry and Physics, The New Zealand Institute for Advanced Study, Massey University (Albany), Bob Tindall Bldg., 0745 Auckland, New Zealand

(Received 18 March 2014; accepted 11 April 2014; published online 29 April 2014)

Combining molecular beam electric deflection experiments and global optimization techniques has proven to be a powerful tool for resolving equilibrium structures of neutral metal and semiconductor clusters. Herein, we present electric molecular beam deflection experiments on Pb_N ($N = 7\text{--}18$) clusters. Promising structures are generated using the unbiased Birmingham Cluster Genetic Algorithm approach based on density functional theory. The structures are further relaxed within the framework of two-component density functional theory taking scalar relativistic and spin orbit effects into account. Quantum chemical results are used to model electric molecular beam deflection profiles based on molecular dynamics calculations. Comparison of measured and simulated beam profiles allows the assignment of equilibrium structures for the most cluster sizes in the examined range for the first time. Neutral lead clusters adopt mainly spherical geometries and resemble the structures of lead cluster cations apart from Pb_{10} . Their growth pattern deviates strongly from the one observed for tin and germanium clusters. © 2014 AIP Publishing LLC. [<http://dx.doi.org/10.1063/1.4872369>]

I. INTRODUCTION

The chemistry and physics of lead is strongly influenced by scalar relativistic (SR) and spin-orbit (SO) coupling effects,¹ the latter gives rise to a splitting of the p -shell into a lower lying $p_{1/2}$ and a doubly degenerate $p_{3/2}$; this splitting is 1.50 eV for the lead atom.² These strong relativistic effects entail distinct features in the chemistry of lead compounds, e.g., the preference of +II over +IV oxidation states (inert pair effect),³ and the low stability of lead compounds.^{4,5} This is manifested impressively in the standard voltage of the lead acid battery as pointed out by Pyykkö and co-workers.⁶ The importance of relativistic effects on bulk properties of lead was recognized as early as 1965.^{7,8} Hermann *et al.*⁹ later attributed the preference for fcc structures in contrast to diamond-like structures and the reduced cohesive energy to SO effects. Closed $p_{1/2}$ subshell effects become even more pronounced for the heavier homolog flerovium, which is predicted to exhibit almost rare-gas like properties.^{10,11}

SO coupling effects on lead clusters with six or less atoms were carefully examined by Armbruster *et al.*¹² using a two-component (2c) density functional theory (DFT) implementation. Degeneracies leading to Jahn-Teller distortions at the SR level of theory are lifted if SO effects are included. Pb_6 is D_{4h} symmetric at the SR level of theory but becomes octahedral if SO effects are taken into account. The weakening of the Pb–Pb bond also leads to elongated bond distances and lower cohesive energies as observed for the bulk.⁹

Lead cluster ions have been subject to numerous studies, for example, surface induced dissociation experiments,¹³

ion mobility,^{14,15} and collision induced dissociation measurements.¹⁵ These experiments mainly suggest spherical cluster geometries up to 32 atoms. Photoelectron spectroscopy indicates the onset of a semi-conductor to metal transition for lead anions at about 20 atoms.^{16–18}

Despite the comprehensive work on lead cluster ions, experimental studies on neutral species are rare at present. A few theoretical studies were dedicated to them.¹⁹ Wang *et al.*²⁰ studied neutral lead clusters up to 22 atoms by SR-DFT and found mainly layered stacking structures for Pb_N ($N \leq 14$). Rajesh and Majumder²¹ reported several isomers for cluster sizes with up to 15 atoms using initial geometries from Si, Ge, and Sn clusters, relative energies determined based on SO-DFT single point calculations. Li *et al.*²² employed a tight-binding genetic algorithm (GA) approach followed by SR-DFT optimizations and SO single point calculations. They noted the deviation of Pb_N structures from the motifs found for tin and germanium for $N \leq 7$. Lei *et al.*²³ reported structures for $\text{Pb}_{13}\text{--Pb}_{18}$ and their dipole moments. Large-scale simulations on lead clusters with thousands of atoms using a simple glue-potential were carried by Hendy and Hall.^{24–26} In a very recent paper, Kühn²⁷ investigated Pb_6 at the random phase approximation level and made comparisons with density functional theory. At all levels the octahedral O_h arrangement came out lowest in energy, but with the D_{4h} structure very close by. Density functional theory performed rather well.

Schäfer *et al.*²⁸ measured the dielectric response of lead clusters at 50 K some years ago. Due to the lack of structural data they have interpreted their results within a perturbation theory model assuming rigid symmetric rotor behavior. Although this procedure gives qualitative insight into the

^{a)}goetz@cluster.pc.chemie.tu-darmstadt.de

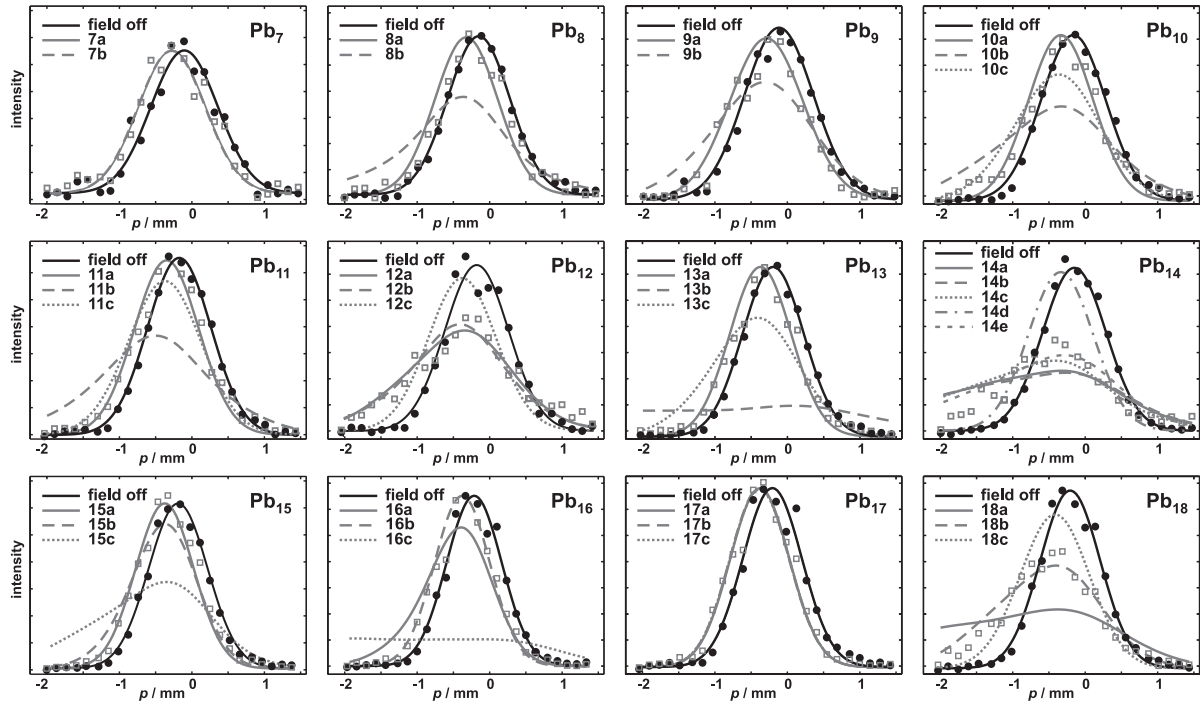


FIG. 1. Beam profiles for Pb₇–Pb₁₈ without (black circles) and with applied electric field (grey squares). Gaussians are fitted to the data points without applied field as guide to the eye. Solid and dashed grey lines show simulated beam profiles for different isomers. For Pb₇ and Pb₁₇, simulated beam profiles lie almost on top of each other.

cluster structures, it does not allow their assignment. Additionally, it has turned out to be questionable to treat lead clusters as rigid at 50 K. Therefore, we have repeated these measurements at lower temperature in order to ensure their rigidity and performed an intensive global optimization followed by 2c-DFT structure optimization to consider SO coupling effects. This combination allows the unravelling of equilibrium structures of many neutral lead clusters in the range from 7 to 18 atoms for the first time.

II. EXPERIMENTAL AND COMPUTATIONAL DETAILS

The experimental setup of our molecular beam electric deflection apparatus has been reported in detail elsewhere.^{29,30} Briefly, lead clusters are produced in a pulsed laser vaporization source using helium as carrier gas. The cluster-helium mixture passes a cryogenic nozzle ($T_{\text{nozzle}} = 20 - 30$ K) before it is expanded into a high vacuum chamber where a molecular beam is formed. The molecular beam is shaped by two collimator units before it enters an electric two-wire field unit. A cluster in a quantum state n experiences a deflection d_n

$$d_n = -\frac{A}{mv^2} \frac{\partial E}{\partial z} \frac{\partial \varepsilon_n}{\partial E}, \quad (1)$$

where m and v are the cluster mass and velocity and A is an apparatus constant depending on the electrode geometry. The field gradient $\frac{\partial E}{\partial z}$ is proportional to the applied deflection voltage (28 kV). The Stark effect $\frac{\partial \varepsilon_n}{\partial E}$ is a cluster specific quantity

determining its deflection behavior. Downstream the field the clusters pass a scanning slit plate, are photoionized and subsequently detected using a time-of-flight mass spectrometer. Cluster intensities are measured as a function of the slit position p with and without applied electric field, yielding beam profiles for Pb_{*N*} ($N = 7-18$) as shown in Fig. 1. For a non-polar cluster, the polarizability α_{exp} can be extracted directly from the beam profile deflection via first order perturbation theory.²⁸ Experimental polarizabilities are reported for Pb_{*N*} ($N = 7, 10, 13, 15, 17$). For these clusters, no beam broadening is observed, i.e., there is no dipolar contribution to the beam deflection due to a permanent dipole moment.³¹

The configuration space for each considered cluster size is searched using a global optimization approach based on plane-wave self-consistent field (PWscf) DFT using the Quantum Espresso package,³² coupled with the Lamarckian Birmingham Cluster Genetic Algorithm.^{33,34} For the DFT calculations, 14 electrons for each lead atom are treated explicitly and the remaining 68 electrons are described by an ultrasoft Rabe-Rappe-Kaxiras-Joannopoulos pseudopotential,^{35,36} with a suggested minimum cutoff of 40 Ry. A nonlinear correction was applied and the Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE)³⁷ xc functional is employed within the generalized gradient approximation framework of spin-unrestricted DFT. Within this code, the local optimization of cluster structures is performed in the generation based genetic algorithm with an electronic self-consistency criterion of 10^{-5} eV, and total energy and force convergence considered to be reached when below the threshold values of 10^{-3} eV

and 10^{-2} eV/Å, respectively. Additionally, Methfessel-Paxton smearing is used to improve the efficiency of electronic convergence for metallic states.³⁸

Lowest lying isomers are further relaxed at the SR one-component (1c) DFT level using the PBE functional and def2-TZVP basis set with the corresponding effective core potential def2-ecp.^{39,40} Here, we use the resolution of the identity (RI-J) and the multipole assisted RI-J method to treat the interelectronic term J .^{41,42} Subsequently, harmonic frequency analyses are performed to verify that all structures are true minima, and static polarizabilities are also determined. Static polarizabilities are reported as isotropic polarizabilities α_{iso} obtained from the polarizability tensor. The effect of SO coupling on the polarizability is expected to be small.⁴³ Finally, 1c-DFT optimized structures are used as starting geometries for 2c-DFT structure optimizations employing def2-TZVP-2c basis sets and def2-ecp-2c effective core potentials.¹² All orbital based electronic structure calculations are carried out using the Turbomole program package.⁴⁴ Optimizations at the 2c level lead to a reduced number of local minima (i.e., different starting geometries at 1c level converge to the same minima) and in some cases the dipole moments are changed by some tenths of a Debye.

For a rigid rotor, deflection in an electric field can be simulated by convolution of the undeflected profile with the dipole distribution orientation, which is readily obtained by a molecular dynamics simulation using structural data, dipole moments, and polarizabilities predicted from quantum chemistry.⁴⁵ The only free parameter within this simulation is the rotational temperature T_{rot} . Molecular dynamics simulations are therefore carried out for rotational temperatures from 5 to 50 K for all isomers and best agreement with experiment was found for $T_{\text{rot}} = 30$ K. The rigidity of the clusters

can be estimated from the harmonic frequency analysis. Since $T_{\text{vib}} \approx T_{\text{nozzle}}$, vibrational modes below 30 cm^{-1} can influence the rigidity. Some isomers of Pb_N ($N \geq 14$) have modes below 30 cm^{-1} so we have performed experiments for this cluster sizes at $T_{\text{nozzle}} = 20$ K. The findings at 30 K could be reproduced, so we conclude the clusters are sufficiently rigid at 30 K.

III. RESULTS AND DISCUSSION

Experimental molecular beam profiles with and without applied electric field are shown in Fig. 1. Low lying structural isomers for Pb_N ($N = 7-18$) from the GA-DFT approach after 2c local optimization are displayed in Fig. 2.

For Pb_7 , we find the pentagonal bipyramid (PBP) **7a** as global minimum (GM) as previously reported.²⁰⁻²² This structure does not have a permanent dipole moment due to symmetry, which is in good agreement with the experimental result. Isomer **7b** is about 0.9 eV higher in energy, but from the experimental point of view cannot be entirely ruled out due to its small permanent dipole moment. The experimental polarizability α_{exp} is $8.9 \pm 2.2 \text{ Å}^3$, hence both isomers are within the error of the experiment.

The GM for Pb_8 **8a** can be interpreted as a distorted snub disphenoid. The distortion induces a small dipole moment of 0.04 D which fits the experimental data well. Isomer **8b** is analogous to **7a** a PBP with one face capped. Though both structures are quite similar the latter one has a dipole moment of 0.58 D and can therefore be excluded.

The lowest lying isomer for Pb_9 (**9a**) consists of two interpenetrating PBP, whereas the bicapped PBP **9b** is already 0.63 eV higher in energy. At 1c-PBE level of theory both isomers have very similar dipole moments of 0.14 and 0.18 D,

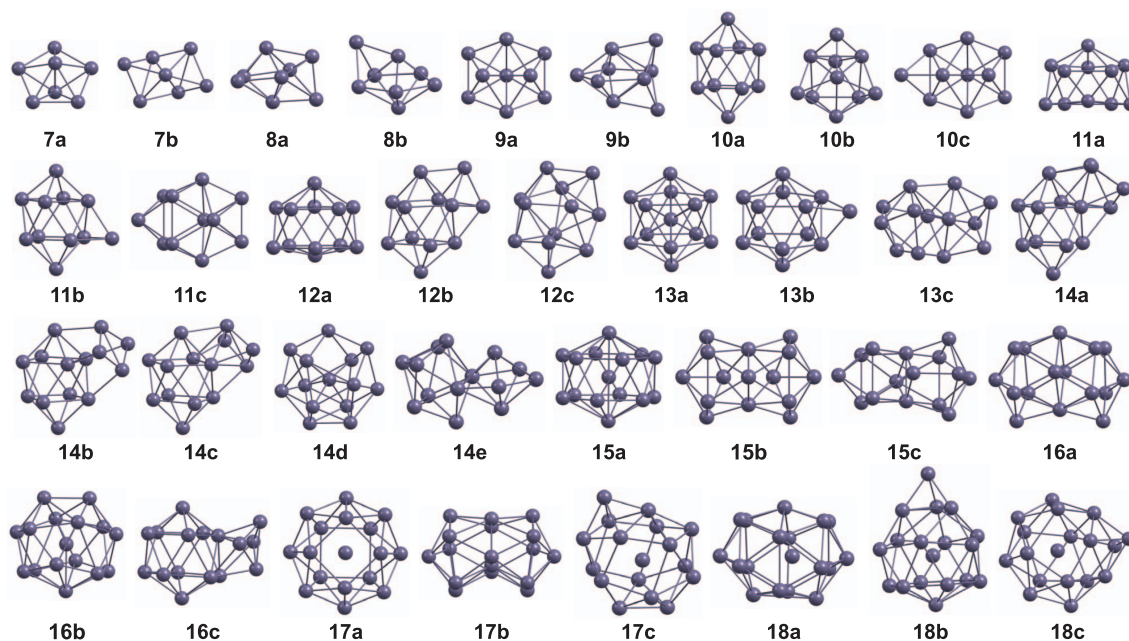


FIG. 2. Locally optimized structures of neutral lead clusters at the 2c-PBE level of theory. Relative energies and symmetries are given in Table I.

TABLE I. Symmetries, relative energies, dipole moments at 2c-PBE level of theory, and isotropic polarizabilities at 1c-PBE level of theory of neutral lead clusters. Corresponding structures are displayed in Fig. 2. χ^2 is the least square measure for a simulated beam profile fit to the experimental data points.

	Symmetry	ΔE (eV)	μ (D)	α_{iso} (\AA^3)	χ^2
7a	D_{5h}	0.00	0.00	8.06	0.08
7b	C_2	0.89	0.02	8.45	0.08
8a	C_s	0.00	0.04	8.17	0.09
8b	C_s	0.15	0.59	8.54	0.23
9a	C_{2v}	0.00	0.16	8.01	0.07
9b	C_{2v}	0.63	0.44	8.22	0.14
10a	D_{4d}	0.00	0.00	7.95	0.05
10b	C_{3v}	0.06	0.57	7.96	0.24
10c	C_s	0.56	0.38	8.34	0.08
11a	C_{2v}	0.00	0.09	7.99	0.04
11b	C_s	0.12	0.78	8.06	0.44
11c	C_{2v}	0.13	0.28	8.12	0.08
12a	C_{3v}	0.00	0.59	7.90	0.03
12b	C_s	0.38	0.65	8.17	0.04
12c	C_1	0.42	0.27	8.07	0.22
13a	I_h	0.00	0.00	7.93	0.05
13b	C_{3v}	0.38	2.22	7.99	1.14
13c	C_1	0.57	0.52	8.17	0.15
14a	C_1	0.00	1.35	8.26	0.12
14b	C_s	0.04	1.34	8.43	0.13
14c	C_1	0.07	1.27	8.16	0.09
14d	C_s	0.10	0.19	8.07	0.50
14e	C_s	0.32	1.07	8.47	0.07
15a	D_{6d}	0.00	0.00	7.78	0.05
15b	C_{2v}	0.49	0.43	8.24	0.10
15c	C_s	0.53	0.90	8.32	0.55
16a	C_{2v}	0.00	0.59	8.29	0.10
16b	C_{2v}	0.09	0.12	7.82	0.03
16c	C_s	0.17	2.27	8.17	1.37
17a	D_{4d}	0.00	0.00	7.76	0.03
17b	C_{2v}	0.09	0.05	8.02	0.04
17c	C_s	0.48	0.08	7.89	0.04
18a	C_s	0.00	1.59	7.84	0.30
18b	C_{3v}	0.02	0.85	7.92	0.05
18c	C_1	0.05	0.41	7.86	0.14

respectively. This similarity is lifted at the 2c-PBE level of theory (see Table I) and allows the exclusion of **9b** due to its large dipole moment.

The bicapped quadratic antiprism **10a** is the GM for Pb_{10} . Although this structure has been reported several times before it was never identified as the GM because the tetracapped trigonal prism **10b** was found to be lower in energy. We confirm this by 1c calculations. However, after 2c structure optimization **10a** is 0.06 eV lower in energy than **10b**. Experimentally, a structure without a dipole moment is expected, which is perfectly met by **10a**. Due to its simulated beam profile the TTP **10b** can be excluded as well as the PBP based structure **10c**. The experimental polarizability $\alpha_{\text{exp}} = 7.5 \pm 1.6 \text{ \AA}^3$ so the theoretically estimated value lies within the error.

The GM for Pb_{11} is the C_{2v} symmetric structure **11a** which has been reported by other authors.^{20,21} It has a small dipole moment of 0.09 D and fits the data well ($\chi^2 = 0.05$). Two further isomers **11b** (based on a bicapped

quadratic antiprism) and **11c** (based on a trigonal prism) have significantly larger dipole moments and do not fit the experimental data as well as **11a**. This still holds if T_{rot} is increased to 50 K in the molecular dynamics simulation.

For Pb_{12} , we find a distorted icosahedron as GM, which fits the experimental beam profile very well. Nevertheless, there exists a second isomer **12b** 0.4 eV higher in energy which has not been reported before. It resembles the bicapped tetragonal antiprisms **10a** and **11b** with two triangular faces capped. Its dipole moment of 0.64 D gives rise to a very similar beam profile and hence this isomer cannot be excluded experimentally. A third isomer **12c** slightly higher in energy than **12b** can be ruled out due to its small dipole moment of 0.27 D.

An icosahedron with an atom at the center **13a** is found as GM for Pb_{13} ($\alpha_{\text{iso}} = 7.93 \text{ \AA}^3$, $\alpha_{\text{exp}} = 7.7 \pm 1.4 \text{ \AA}^3$). A capped hollow icosahedron which has also been proposed as the GM structure²⁰ lies 0.38 eV higher in energy. It can readily be ruled out since this structure has a significant permanent dipole moment while no experimental beam broadening is observed. The next lowest lying isomer **13c** is also unable to explain the experimental findings.

For Pb_{14} , four isomers are found within a 0.1 eV energy range and about 20 within 0.5 eV, indicating a shallow potential energy surface (PES). Three of the isomers below 0.1 eV are based on the bicapped quadratic antiprism **10a** exhibiting dipole moments of approximately 1.3 D. Isomer **14d** has a small dipole moment of 0.19 D. None of these isomers are able to describe the experimental data sufficiently. There may be several reasons for this result. Although the GA has been restarted several times, it remains possible that the correct global minimum structure has not been found. Further, due to the shallow PES it seems possible that more than one isomer is present in the molecular beam. Additionally, there exists an isomer 0.32 eV higher in energy which would normally be excluded but fits the data quite well. It is the same structure as found experimentally for Pb_{14}^+ .¹⁵ An unambiguous attribution of an equilibrium structure for Pb_{14} is not possible based on our data.

A bicapped hexagonal antiprism with an atom in the center **15a** is the predicted GM for Pb_{15} . This structure gives rise to a vanishing dipole moment which fits the experimental result well, i.e., no beam broadening is observed ($\alpha_{\text{exp}} = 7.0 \pm 1.2 \text{ \AA}^3$). The other two local minimum structures found are about 0.5 eV higher in energy than **15a** and their presence in the molecular beam can be ruled out based on their large dipole moments of 0.43 and 0.90 D, respectively.

The GM structure for Pb_{16} is the prolate species **16a**. It has a large dipole moment (0.59 D), in contrast to the experimental finding where no beam broadening is observed. The second lowest lying isomer **16b** (+0.09 eV) is spherical and fits the experimental data very well. Isomer **16c** is an icosahedron with an interpenetrating PBP. It has a large dipole moment and can therefore be ruled out.

The GM structure of Pb_{17} is a highly symmetric D_{4d} structure **17a** which fits the experimental data best. However, two other isomers **17b** and **17c** are about 0.1 and 0.5 eV higher in energy, respectively, but are also in very good agreement with the experiment. Calculated polarizabilities are all within

the error of the experiment ($\alpha_{\text{exp}} = 7.1 \pm 1.2 \text{ \AA}^3$). Therefore, they cannot be ruled out on the basis of our experiment.

As for Pb_{12} and Pb_{14} , a significant beam broadening is observed for Pb_{18} . Three low lying isomers are located by the GA within an energy range of 0.05 eV. The C_s symmetric isomer **18a** has a dipole moment of 1.59 D yielding a broader beam profile than expected from the experiment even if a higher rotational temperature is assumed. Isomer **18b**, only 0.02 eV higher in energy, fits the experimental beam profile very well. Interestingly, the dipole moment of **18b** is significantly reduced at 2c-PBE level of theory. At SR level of theory none of the isomers would be able to reproduce the experimental result. Isomer **18c** is still very close in energy but its dipole moment of 0.41 D is far too small to fit the observed broadening.

Kelting *et al.*¹⁵ have resolved the structures of most lead cluster anions and cations in the range from 4 to 15 atoms by ion mobility and collision induced dissociation measurements. Cations and anions have the same structure for Pb_7 and Pb_8 , i.e., a PBP and a snub disphenoid, which is also found for the neutral species. Neutral Pb_9 , Pb_{11} , Pb_{13} , and Pb_{15} clusters resemble the cationic structures. Pb_{10} favors a bicapped quadratic antiprism, i.e., the same structure as Pb_{10}^- which is also found for the Zintl ion Pb_{10}^{2-} in solution.⁴⁶ The situation remains ambiguous for Pb_{12} since neither drift mobility nor beam deflection experiments can make a distinct assignment of the structure, though the distorted icosahedron **12a** is postulated based on both experiments. A hollow icosahedron as found for Pb_{12}^- and Pb_{12}^{2-} can clearly be ruled out.⁴⁷ Experimental beam profiles for Pb_{14} can be explained by isomer **14e** which resembles the cationic structure but there is no clear evidence from our data. Seven, eight, and nine-atom lead clusters exhibit the same equilibrium structures as Si, Ge, and Sn (as far as they have been resolved).^{45,48–52} From 10 atoms onwards the structures of lead clusters differ fundamentally from those found for tin, germanium, and silicon. Whereas these elements adopt mainly prolate structures based on a tetracapped trigonal prism, lead prefers spherical structures with denser packing. As outlined above, bicapped quadratic antiprims and pentagonal bipyramids are repetitive motifs in medium sized lead clusters.

IV. CONCLUSION

We have reported molecular beam electric deflection studies and an extensive DFT based global optimization followed by 2c DFT local optimizations for Pb_N ($N = 7–18$). Experimental polarizabilities are in qualitative agreement with calculated values for clusters where no dipolar contribution to the polarizability is expected. Equilibrium geometries can be assigned for most cluster sizes by comparison of measured and modelled beam profiles. Including SO effects is crucial for some cluster sizes, where the relaxation of the geometry leads to significant changes in the dipole moment. Deviations of the growth pattern from silicon, germanium, and tin clusters estimated from previous quantum chemical calculations can be confirmed experimentally for neutral species with more than ten atoms. For some cluster sizes, e.g., Pb_{17} , we are not able to clearly determine an equilibrium structure

due to many low lying isomers with similar permanent dipole moments. Since the transition to metallic behavior should be mirrored by the dielectric properties (i.e., vanishing dipole moments and metallic sphere like polarizabilities), we aim to extend this study to over 50 atoms as recently achieved for silicon.⁵³

ACKNOWLEDGMENTS

We gratefully acknowledge financial support by the Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG) (Grant Nos. SCHA 885/7-3 and SCHA 885/10-1). D.A.G. is grateful for a scholarship of the Cusanuswerk. A.S. is thankful for a scholarship of the Merck'sche Gesellschaft für Kunst und Wissenschaft e.V.

The calculations reported here were performed on the following facilities: The University of Birmingham Blue-BEAR facility (Ref. 54); the MidPlus Regional Centre of Excellence for Computational Science, Engineering and Mathematics, funded under Engineering and Physical Sciences Research Council (U.K.) (EPSRC(GB)) Grant No. EP/K000128/1 (R.L.J.); and via our membership of the UK's HPC Materials Chemistry Consortium funded under EPSRC Grant No. EP/F067496 (R.L.J.); and the High-Performance Supercomputer Centre of Massey University.

¹P. Pykkö, *Chem. Rev.* **88**, 563 (1988).

²J. Desclaux, *At. Data Nucl. Data Tables* **12**, 311 (1973).

³P. Schwerdtfeger, G. A. Heath, M. Dolg, and M. A. Bennett, *J. Am. Chem. Soc.* **114**, 7518 (1992).

⁴P. Schwerdtfeger, H. Silberbach, and B. Miehl, *J. Chem. Phys.* **90**, 762 (1989).

⁵K. K. Das, H. P. Liebermann, R. J. Buenker, and G. Hirsch, *J. Chem. Phys.* **104**, 6631 (1996).

⁶R. Ahuja, A. Blomqvist, P. Larsson, P. Pykkö, and P. Zaleski-Ejgierd, *Phys. Rev. Lett.* **106**, 018301 (2011).

⁷J. R. Anderson and A. V. Gold, *Phys. Rev.* **139**, A1459 (1965).

⁸T. L. Loucks, *Phys. Rev. Lett.* **14**, 1072 (1965).

⁹A. Hermann, J. Furthmüller, H. W. Gäggeler, and P. Schwerdtfeger, *Phys. Rev. B* **82**, 155116 (2010).

¹⁰K. S. Pitzer, *J. Chem. Phys.* **63**, 1032 (1975).

¹¹P. Schwerdtfeger, *Nat. Chem.* **5**, 636 (2013).

¹²M. K. Arnbruster, W. Kloppe, and F. Weigend, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **8**, 4862 (2006).

¹³B. Waldschmidt, M. Turra, and R. Schäfer, *Z. Phys. Chem.* **221**, 1569 (2007).

¹⁴A. A. Shvartsburg and M. F. Jarrold, *Chem. Phys. Lett.* **317**, 615 (2000).

¹⁵R. Kelting, R. Otterstatter, P. Weis, N. Drebov, R. Ahlrichs, and M. M. Kappes, *J. Chem. Phys.* **134**, 024311 (2011).

¹⁶G. Ganteför, M. Gausa, K.-H. Meiwes-Broer, and H. Lutz, *Z. Phys. D* **12**, 405 (1989).

¹⁷C. Lüder and K. Meiwes-Broer, *Chem. Phys. Lett.* **294**, 391 (1998).

¹⁸V. Senz, T. Fischer, P. Oelbner, J. Tiggesbäumker, J. Stanzel, C. Bostedt, H. Thomas, M. Schöffler, L. Foucar, M. Martins, J. Neville, M. Neeb, T. Möller, W. Wurth, E. Rühl, R. Dörner, H. Schmidt-Böcking, W. Eberhardt, G. Ganteför, R. Treusch, P. Radcliffe, and K.-H. Meiwes-Broer, *Phys. Rev. Lett.* **102**, 138303 (2009).

¹⁹K. Balasubramanian and D. Majumdar, *J. Chem. Phys.* **115**, 8795 (2001).

²⁰B. Wang, J. Zhao, X. Chen, D. Shi, and G. Wang, *Phys. Rev. A* **71**, 033201 (2005).

²¹C. Rajesh and C. Majumdar, *J. Chem. Phys.* **126**, 244704 (2007).

²²X.-P. Li, W.-C. Lu, Q.-J. Zang, G.-J. Chen, C. Z. Wang, and K. M. Ho, *J. Phys. Chem. A* **113**, 6217 (2009).

²³Y.-M. Lei, L.-X. Zhao, X.-J. Feng, M. Zhang, and Y.-H. Luo, *J. Mol. Struct.: THEOCHEM* **948**, 11 (2010).

²⁴S. C. Hendy and B. D. Hall, *Phys. Rev. B* **64**, 085425 (2001).

- ²⁵S. C. Hendy and J. P. K. Doye, *Phys. Rev. B* **66**, 235402 (2002).
- ²⁶J. Doye and S. Hendy, *Eur. Phys. J. D* **22**, 99 (2003).
- ²⁷M. Kühn, *J. Chem. Theory Comput.* **10**, 623 (2014).
- ²⁸S. Schäfer, S. Heiles, J. A. Becker, and R. Schäfer, *J. Chem. Phys.* **129**, 044304 (2008).
- ²⁹T. Bachels and R. Schäfer, *Rev. Sci. Instrum.* **69**, 3794 (1998).
- ³⁰S. Schäfer, M. Mehring, R. Schäfer, and P. Schwerdtfeger, *Phys. Rev. A* **76**, 052515 (2007).
- ³¹M. Schnell, C. Herwig, and J. Becker, *Z. Phys. Chem.* **217**, 1003 (2003).
- ³²P. Giannozzi, S. Baroni, M. C. N. Bonini, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, G. L. Chiarotti, M. Cococcioni, I. Dabo, A. D. Corso, S. de Gironcoli, S. Fabris, G. Fratesi, R. Gebauer, U. Gerstmann, C. Gougousis, A. Kokalj, M. Lazzeri, L. Martin-Samos, N. Marzari, F. Mauri, R. Mazzeo, S. Paolini, A. Pasquarello, L. Paulatto, C. Sbraccia, S. Scandolo, G. Sclauzero, A. P. Seitsonen, A. Smogunov, P. Umari, and R. M. Wentzcovitch, *J. Phys.: Condens. Matter* **21**, 395502 (2009).
- ³³R. L. Johnston, *Dalton Trans.* **4193** (2003).
- ³⁴S. Heiles, A. J. Logsdail, R. Schäfer, and R. L. Johnston, *Nanoscale* **4**, 1109 (2012).
- ³⁵D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B* **32**, 8412 (1985).
- ³⁶A. M. Rappe, K. M. Rabe, E. Kaxiras, and J. D. Joannopoulos, *Phys. Rev. B* **41**, 1227 (1990).
- ³⁷J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
- ³⁸M. Methfessel and A. T. Paxton, *Phys. Rev. B* **40**, 3616 (1989).
- ³⁹F. Weigend and R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **7**, 3297 (2005).
- ⁴⁰B. Metz, H. Stoll, and M. Dolg, *J. Chem. Phys.* **113**, 2563 (2000).
- ⁴¹K. Eichkorn, O. Treutler, H. Ohm, M. Haser, and R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **240**, 283 (1995).
- ⁴²M. Sierka, A. Hogekamp, and R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **118**, 9136 (2003).
- ⁴³A. Devarajan, A. Gaenko, and J. Autschbach, *J. Chem. Phys.* **130**, 194102 (2009).
- ⁴⁴TURBOMOLE V6.3 2011, a development of University of Karlsruhe and Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, 1989–2007, TURBOMOLE GmbH, since 2007; available from <http://www.turbomole.com>.
- ⁴⁵S. Heiles, S. Schäfer, and R. Schäfer, *J. Chem. Phys.* **135**, 034303 (2011).
- ⁴⁶A. Spiekermann, S. D. Hoffmann, and T. F. Fässler, *Angew. Chem., Int. Ed.* **45**, 3459 (2006).
- ⁴⁷L.-F. Cui, X. Huang, L.-M. Wang, J. Li, and L.-S. Wang, *J. Phys. Chem. A* **110**, 10169 (2006).
- ⁴⁸S. Schäfer, B. Assadollahzadeh, M. Mehring, P. Schwerdtfeger, and R. Schäfer, *J. Phys. Chem. A* **112**, 12312 (2008).
- ⁴⁹B. Assadollahzadeh, S. Schäfer, and P. Schwerdtfeger, *J. Comput. Chem.* **31**, 929 (2010).
- ⁵⁰A. Fielicke, J. T. Lyon, M. Haertelt, G. Meijer, P. Claes, J. de Haeck, and P. Lievens, *J. Chem. Phys.* **131**, 171105 (2009).
- ⁵¹M. Haertelt, J. T. Lyon, P. Claes, J. de Haeck, P. Lievens, and A. Fielicke, *J. Chem. Phys.* **136**, 064301 (2012).
- ⁵²D. A. Götz, S. Heiles, R. L. Johnston, and R. Schäfer, *J. Chem. Phys.* **136**, 186101 (2012).
- ⁵³D. A. Götz, S. Heiles, and R. Schäfer, *Eur. Phys. J. D* **66**, 293 (2012).
- ⁵⁴See <http://www.bear.bham.ac.uk/bluebear> for a description of the blue-bear HPC facility.

Cite this: *Nanoscale*, 2016, **8**, 11153

Structural evolution and metallicity of lead clusters†

Daniel A. Götz,^{*a} Armin Shayeghi,^a Roy L. Johnston,^b Peter Schwerdtfeger^c and Rolf Schäfer^a

The evolution of the metallic state in lead clusters and its structural implications are subject to ongoing discussions. Here we present molecular beam electric deflection studies of neutral Pb_N ($N = 19\text{--}25, 31, 36, 54$) clusters. Many of them exhibit dipole moments or anomalies of the polarizability indicating a non-metallic state. In order to resolve their structures, the configurational space is searched using the Pool Birmingham Cluster Genetic algorithm based on density functional theory. Spin–orbit effects on the geometries and dipole moments are taken into account by further relaxing them with two-component density functional theory. Geometries and dielectric properties from quantum chemical calculations are then used to simulate beam deflection profiles. Structures are assigned by the comparison of measured and simulated beam profiles. Energy gaps are calculated using time-dependent density functional theory. They are compared to Kubo gaps, which are an indicator of the metallicity in finite particles. Both, experimental and theoretical data suggest that lead clusters are not metallic up to at least 36 atoms.

Received 11th March 2016,
Accepted 28th April 2016

DOI: 10.1039/c6nr02080a

www.rsc.org/nanoscale

1. Introduction

As clusters grow towards the bulk, their geometric and electronic structures undergo fundamental transitions. In particular, the evolution of the metallic state in metal atom clusters has drawn attention. The discussion of metallicity on the nanoscale is hampered by the fact that it is well defined only for the bulk, *i.e.* by a non-zero electronic density of states at the Fermi energy. Generally, clusters have a gap at E_F because of their finite size and so they are never metallic in a strict sense. Issendorff and Cheshnovsky circumvented this issue by considering a cluster as metallic if its energy level spacing E_{gap} at the Fermi energy drops below the Kubo gap.¹ The Kubo gap represents the average energy level spacing in a metallic particle of finite size, if a statistical level distribution is assumed.² However, the electronic structure of simple metal clusters like sodium is well described within the shell model where electrons are treated as free particles in a spherical box. This

implicates highly degenerate energy levels and in contrast to the Kubo criteria substantial gaps for certain cluster sizes arise. Considering the Kubo criteria solely is therefore not sufficient to assess the metallic character of a cluster. This point has been discussed for zinc clusters thoroughly.³ Besides the electronic shell structure and the Kubo gap also the electronic screening and the bonding nature have to be taken into account. Although the concept of metallicity has to be used cautiously, we term a cluster metallic in the following if the mentioned criteria are sufficiently fulfilled.

Experimental values for E_{gap} can be derived from photoelectron spectroscopy (PES). The difference of the first two vertical photodetachment energies is the gap of the corresponding neutral cluster in the geometry of the anion. This gap is a reasonable approximation to the gap of the neutral cluster, if the ground state geometries of the anion and the neutral cluster do not differ substantially. Characteristic metal to insulator transitions (MIT) have been detected by PES for several cluster species. In Hg_N^- clusters for example, the gap steadily decreases with the cluster size and closes at about $N = 400$.⁴ The gaps of Sn_N^- clusters on the other hand close at around $N = 40$.⁵ In the same size regime the geometries of Sn_N^+ clusters become spherical whereas prolate structures are preferred for smaller species as ion mobility measurements have shown.⁶ Although the charge state certainly influences the geometric structure of a cluster the relation between geometric structure and metallicity becomes evident here. The structure and properties of the next heavier homolog Pb are strongly influenced by spin–orbit (SO) effects.⁷ It is still not

^aEduard-Zintl-Institut, Technische Universität Darmstadt, Alarich-Weiss-Straße 8, 64287 Darmstadt, Germany. E-mail: goetz@cluster.pc.chemie.tu-darmstadt.de; Fax: +49 6151 1623841; Tel: +49 6151 1623845

^bSchool of Chemistry, University of Birmingham, Edgbaston, Birmingham B15 2TT, UK

^cCentre for Theoretical Chemistry and Physics, The New Zealand Institute for Advanced Study, Massey University (Albany), Bob Tindall Bldg., 0745 Auckland, New Zealand

† Electronic supplementary information (ESI) available: Beam profile simulations for rotational temperatures $T_{\text{rot}} = 5\text{--}50$ K, the beam profile of Pb_{54} and cluster coordinates in Å. See DOI: 10.1039/C6NR02080A

clear how the metallic state evolves in Pb clusters, *i.e.* if the MIT occurs at a certain critical size or by gradual gap closure. Early PES studies did not come to a clear conclusion.^{8,9} Later Senz *et al.* found reduced core–hole screening by PES as the cluster size drops below 20 atoms, indicating a MIT in this size regime.¹⁰ Recently, Heinzelmann *et al.* presented a time-dependent PES study where relaxation life times denote a non-metallic electronic structure for Pb₂₈[−].¹¹ Despite the comprehensive experimental work on Pb_N[−] clusters it remains unclear where the MIT occurs.

In the present article we study neutral Pb_N clusters, which is straightforward since any influence of the excess charge is avoided. Several theoretical studies are dedicated to neutral Pb cluster.^{12–14} Wang *et al.* calculated gaps between highest occupied (HOMO) and lowest unoccupied molecular orbitals (LUMO) as well as densities of states up to Pb₂₂ using density functional theory (DFT).¹⁵ They observed gaps around 1 eV for their largest cluster investigated and a considerable dependence on the geometric structure. However, the reliability of HOMO–LUMO gaps from DFT calculations has been questioned¹⁶ and they should be treated with caution.

In this study we employ the electric molecular beam deflection (MBD) method in order to shed light on the MIT in Pb clusters and its structural manifestation. The MBD probes dipole moments and polarizabilities of a given neutral cluster. Since a classical metallic particle cannot have a permanent dipole moment, *i.e.* the electronic screening should be almost perfect, it is a meaningful indicator for a non-metallic state. This was concisely pointed out by de Heer and co-workers for small sodium clusters.¹⁷ Beam profiles from MBD experiments are also sensitive for the cluster geometry. Hence, a structural assignment is possible, as demonstrated for several group 14 clusters.^{18–21} Former molecular beam deflection experiments on neutral lead clusters at 50 K indicated dipole moments or anomalies in the polarizability for several Pb_N ($N \leq 40$) without suggesting any structures for them.²² We have repeated these measurements at 30 K to ensure the rigidity of the clusters. The experimental data are supported by an extensive global minimum search. Structures are further relaxed employing two-component (2c) DFT in order to account for SO effects on the geometries and dipole moments. The metallic character of the clusters is further evaluated by gaps from 2c time-dependent DFT (2c-TDDFT) calculations.

2. Experimental and computational methods

The experimental²³ and computational²¹ procedures have been described earlier and we only give a brief outline here. Lead clusters are generated in a pulsed laser vaporization source using helium as carrier gas.²⁴ The cluster–helium mixture is cooled in a cryogenic nozzle ($T_{\text{nozzle}} = 30$ K) before a molecular beam is formed by supersonic expansion into a high vacuum chamber. Two collimators shape the molecular beam to a rectangular profile before it enters an electric two-wire field unit.

The external field with a gradient $\frac{\partial E}{\partial z}$ deflects a cluster in a quantum state i with mass m and velocity v by

$$d_i = -\frac{A}{mv^2} \frac{\partial E}{\partial z} \frac{\partial \epsilon_i}{\partial E}. \quad (1)$$

Here, A is an apparatus constant and $\frac{\partial \epsilon_i}{\partial E}$ the Stark effect. The latter is a cluster specific quantity and determines its deflection behaviour. Downstream of the deflection unit the clusters arrive at a scanning slit plate, are photoionized by a F₂ excimer laser (7.89 eV) and subsequently detected by a time-of-flight mass spectrometer. Photoionisation mass spectra are measured as a function of the slit position with and without applied electric field. The relative intensities of a cluster species in this mass spectra yield beam profiles as shown in Fig. 1a and 2a. The polarizability of a rigid, almost spherical rotor can be extracted from the beam profile by first order perturbation theory.²² Herein, experimental polarizabilities α_{exp} are reported for Pb_N ($N = 20–24$), where no or a minor dipolar contribution to the beam shift due to a permanent dipole moment is observed.²⁵

Promising lead cluster structures are obtained by a global optimization approach employing the Pool Birmingham Cluster Genetic Algorithm.²⁶ Structures are relaxed using plane-wave DFT within in the Quantum Espresso program package.²⁷ The Perdew–Burke–Ernzerhof²⁸ (PBE) functional is used and 14 electrons for each lead atom are treated explicitly; the remaining core electrons are described by a pseudopotential^{29–31} with a suggested minimum cutoff of 40 Ry of the plane-wave basis. The following orbital based DFT calculations (PBE) are carried out using the Turbomole³² and NWChem³³ program packages. Isomers within 0.5 eV of the global minimum (GM) are considered for further local optimizations at the scalar relativistic DFT level of theory with the def2-TZVP basis set³⁴ and the Stuttgart energy consistent effective core potential (ECP).³⁵ Vibrational analyses are performed to ensure all geometries correspond to true minima. These structures are used as starting geometries for 2c-DFT local optimizations (def2-TZVP-2c/Stuttgart SO-ECP).^{35–37} The results are shown in Fig. 1b and 2b (see the ESI† for the corresponding xyz coordinates).

Static isotropic polarizabilities α_{el} are calculated for the 2c minimum structures at the scalar relativistic level of theory only. In order to estimate the gaps of the lead clusters 2c-TDDFT calculations have been carried out.³⁸ Gaps from TDDFT calculations are expected to yield more accurate results than just taking HOMO–LUMO gaps from DFT calculations.¹⁶

The deflection of an ensemble of rigid rotors in an electric field can be simulated by a convolution of the undeflected profile with the dipole distribution function. The latter is readily obtained by a molecular dynamics simulation, where moments of inertia, dipole moments and polarizabilities from DFT calculations enter parametrically.¹⁹ The only free parameter in this simulation is the rotational temperature of the clusters. So, simulations are carried out for each isomer from $T_{\text{rot}} = 5–50$ K. However, in accordance to previous studies $T_{\text{rot}} = 30$ K is appropriate (see Fig. S1†).

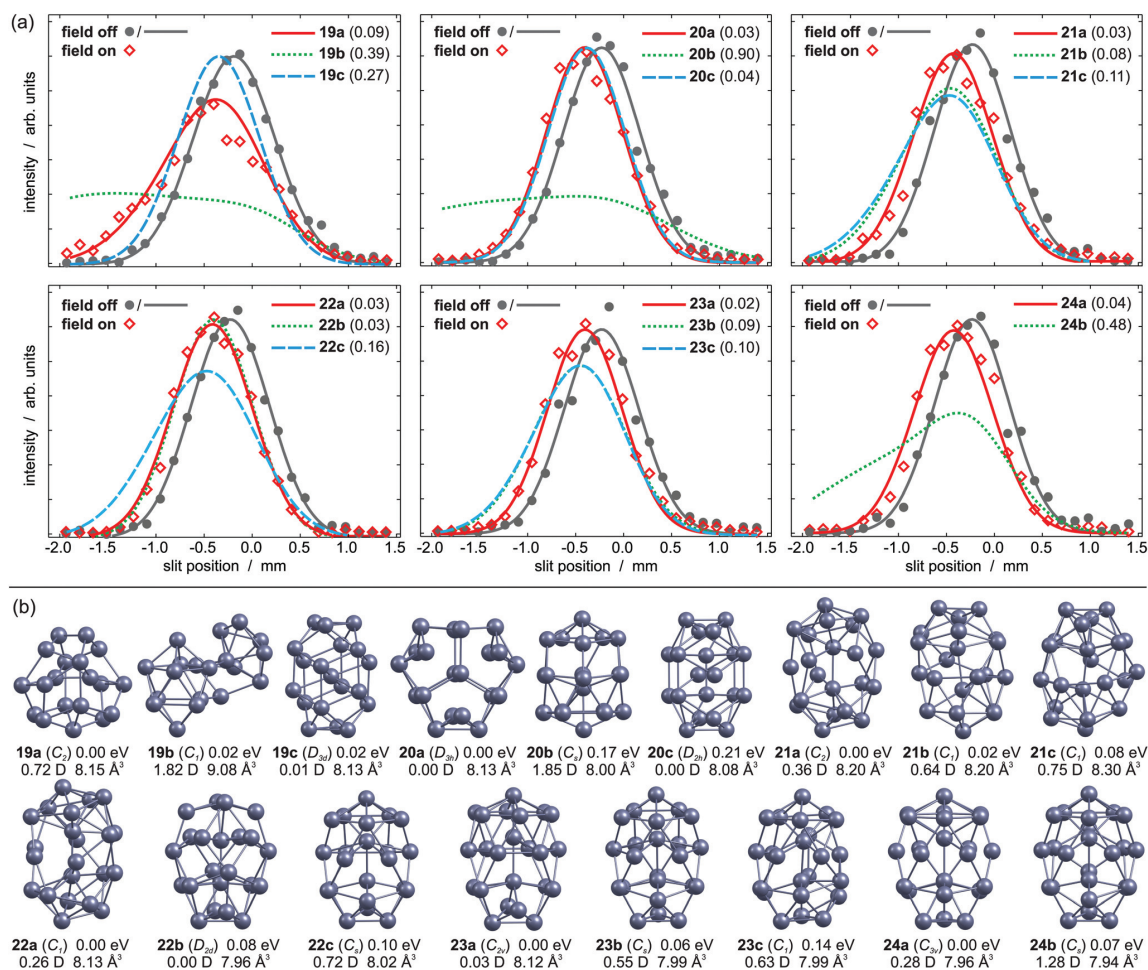


Fig. 1 (a) Experimental (grey circles: field off, red diamonds: field on) and simulated beam profiles of Pb₁₉–Pb₂₄ (coloured curves) in dependence on the slit position. A gaussian is fitted to the field off values as guide to the eye (grey curve). Numbers in brackets give the least square fit of the simulated profiles to the experimental data points. (b) Local minimum structures of Pb₁₉–Pb₂₄, including their relative energies, dipole moments and polarizabilities.

3. Results and discussion

3.1. Structures and dielectric properties

The experimental beam profiles of Pb₁₉ are shown in Fig. 1a. A broadening is observed as the field is applied. This is characteristic for a cluster with permanent dipole moment. Fig. 1b displays the three lowest lying isomers identified by the GA run. The GM **19a** is a C₂ symmetric structure similar to the GM reported by Ho and coworkers.¹³ It has a moderate dipole moment of 0.72 D and its simulated beam profile well describes the experimental data. Isomer **19b** is a peculiar structure consisting of Pb₉ and Pb₁₀ subunits only 0.02 eV above the GM; this geometry has a dipole moment of 1.82 D and the corresponding beam profile is significantly broadened. Therefore, it can be ruled out. Almost equal in energy is

isomer **19c**, an atom-centered prolate D_{3d} structure with a vanishing dipole moment. This isomer does not fit the experimental data and so **19a** is expected to be the dominant structure in the molecular beam.

The three energetically lying isomers of Pb₂₀ are shown in Fig. 1b. The GM structure **20a** is an oblate D_{3h} symmetric cluster with a zero dipole moment. This is in very good agreement with the non-broadened experimental beam profile (Fig. 1a, $\alpha_{\text{exp}} = 7.4 \pm 1.4 \text{ Å}^3$). Isomer **20b** is 0.17 eV higher in energy and contains a hexagonal antiprism motif. It has a considerable dipole moment of 1.85 D, hence a substantial contribution to the experimental beam profile is excluded. Isomer **20c** is a prolate structure with two central atoms and has previously been proposed as the GM.³⁹ Although it nicely matches the experimental beam profile, it seems unlikely to be the

dominating structure under our experimental conditions due to its high relative energy.

The beam profile of Pb_{21} in Fig. 1a is slightly broadened if the deflecting field is on, pointing towards a structure with small dipole moment ($\alpha_{\text{exp}} = 7.2 \pm 1.3 \text{ \AA}^3$). The C_2 symmetric GM **21a** is a prolate structure with two inner atoms and can be considered as two isolated pentagonal bipyramids (PBP) with seven glue atoms. It has a small dipole moment of 0.36 D and its simulated beam profile explains the experimental one very well. The higher lying isomers **21b** and **21c** can be both ruled out due to the increased beam broadening in the simulation. Hence, **21a** appears to be the only relevant isomer in the experiment.

The GM of Pb_{22} is a C_1 symmetric structure **22a**, which is also shown in Fig. 1b. It resembles the motif of **21a** with two individual PBP plus eight glue atoms and the simulated beam profile is in very good agreement with the experiment. However, isomer **22b** has no permanent dipole moment due to its symmetry (D_{2d}). No remarkable broadening is observed for the experimental beam profile ($\alpha_{\text{exp}} = 6.9 \pm 0.9 \text{ \AA}^3$), which is very well reproduced by the simulated beam profile. Both, **22a** and **22b**, sufficiently explain the experimental data and cannot be distinguished in our experiment, though the small α_{exp}

probably hints towards **22b**. The higher lying isomer **22c** can be ruled out based on its large dipole moment.

The experimental beam profile of Pb_{23} is shifted but not broadened, so a structure with a small or zero dipole moment is expected ($\alpha_{\text{exp}} = 6.4 \pm 0.9 \text{ \AA}^3$). This applies for the GM **23a**, which contains a hexagonal antiprism motif. Its beam profile is in excellent agreement with the experiment. Isomer **23b** has a very similar structure to **22c**, but its dipole moment is too large to explain the experiment. Isomer **23c** is a distorted version of **23b** and cannot describe the experiment either.

No pronounced beam broadening is observed for Pb_{24} ($\alpha_{\text{exp}} = 6.7 \pm 1.1 \text{ \AA}^3$). Only two local minimum structures are found below 0.2 eV. The putative GM **24a** is a prolate C_{3v} symmetric structure, which is very similar to **23a** with respect to the hexagonal antiprism motif. Its small dipole moment of 0.28 D causes a slightly broadened beam profile, which nicely explains the experiment. The structure of isomer **24b** follows the pattern of **22c** and **23b**. Its considerable dipole moment of 1.28 D yields a significantly broadened beam profile in contrast to the experiment.

Fig. 2b displays energetically low lying local minimum structures and beam profiles of Pb_{31} . The GM is the C_1 symmetric structure **31a** containing three PBP subunits. Its

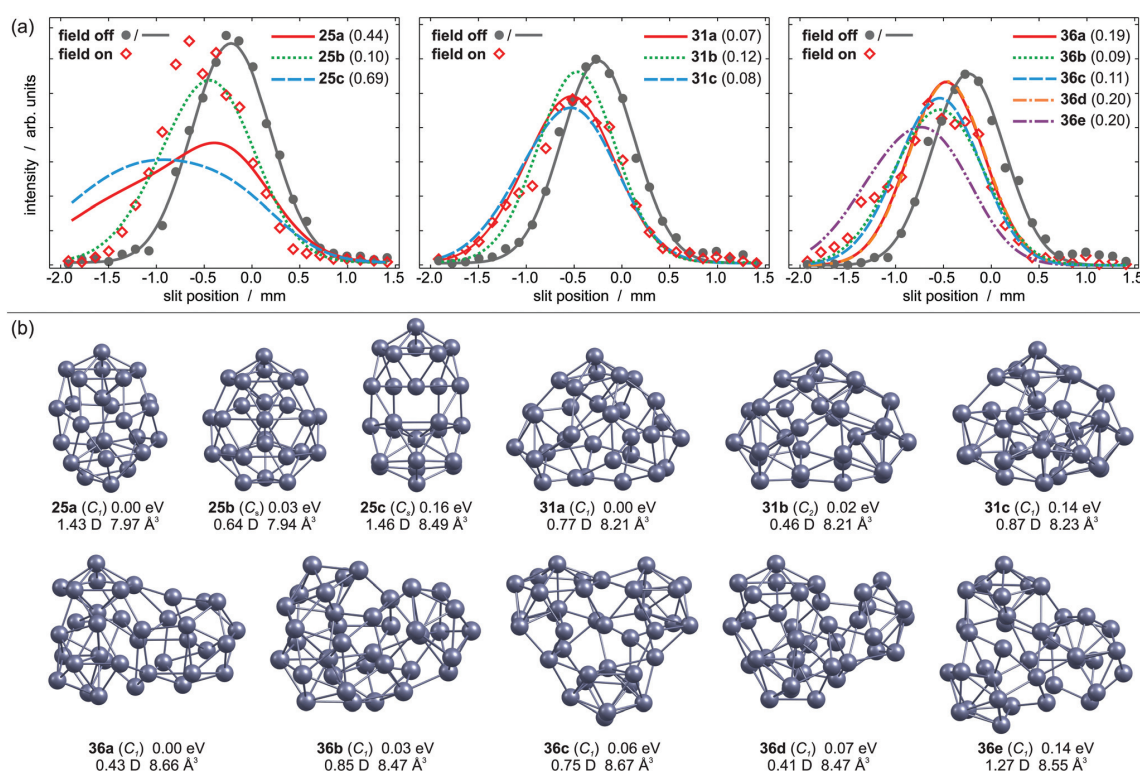


Fig. 2 (a) Experimental (grey circles: field off, red diamonds: field on) and simulated beam profiles of Pb_{25} , Pb_{31} and Pb_{36} (coloured curves) in dependence on the slit position. A gaussian is fitted to the field off values as guide to the eye (grey curve). Numbers in brackets give the least square fit of the simulated profiles to the experimental data points. (b) Local minimum structures of Pb_{25} , Pb_{31} and Pb_{36} , including their relative energies, dipole moments and polarizabilities.

simulated beam profile is in reasonable agreement with the experimentally observed profile, which is substantially broadened. Isomer **31b** is only 0.02 eV higher in energy. Its geometry is very similar to **31a**, but it has a smaller dipole moment. This gives rise to a less broadened beam profile than the one observed experimentally. Isomer **31c** has a similar dipole moment compared to **31a**, so it is also able to explain the experimental findings. Nevertheless, a significant contribution to the experimental beam profile seems unlikely due to its high relative energy.

The Pb_{36} cluster shows a distinctive beam broadening if the electric field is on (Fig. 2a). In Fig. 2b the five lowest lying local minimum structures are reported. Their geometries all have C_1 symmetry and permanent dipole moments ranging from 0.41 to 1.27 D. The GM **36a** ($\mu_0 = 0.43$ D) contains three independent PBP, but it can also be considered as three Pb_9 subunits with nine glue atoms. The Pb_9 cluster on the other hand consists of two interpenetrating PBP.²¹ However, the dipole moment of **36a** is too small to explain the experimental beam broadening. Isomer **36b** is only 0.03 eV higher in energy than **36a** and has a dipole moment of 0.85 D. Its simulated beam profile resembles the experimental data very well. The structure also contains three Pb_9 subunits. This applies also for isomer **36c**, though the different relative arrangement gives rise to a dipole moment of 0.75 D, which still yields a reasonable agreement with the experiment. Isomer **36d** fits the experimental data in similar quality as **36a** and can therefore be ruled out. The simulated beam profile of **36e** is too broad to explain the experiment. Isomer **36b** appears to be predominant in the molecular beam though **36c** cannot be ruled out.

The beam profiles of Pb_N ($N = 19\text{--}24, 31, 36$) are well described by rigid rotor simulations employing the structures and properties of low lying local minima. As shown in Fig. 2a this procedure does not hold for Pb_{25} . Its beam profile is strongly shifted indicating an elevated polarizability, but is not broadened at all. The three energetically lowest lying isomers exhibit dipole moments between 0.64–1.46 D. Although the permanent dipole moment of a rigid rotor contributes to the total shift, a considerable beam broadening would be expected as well.²⁵ Hence, none of them fits the measured beam profile within the rigid rotor simulation. The observed beam shift comes up to an effective polarizability of $10.90 \pm 1.16 \text{ \AA}^3$, whereas DFT predicts values of $7.9\text{--}8.5 \text{ \AA}^3$. Since the polarizability of a cluster usually does not depend strongly on the geometry, it seems very unlikely that an isomer without permanent dipole moment and an increased polarizability has been missed out by the global optimization. In fact, more than 20 local minimum structures up to 0.5 eV have been found, but none of them provides a good fit to the experiment.

The dipole moment of a rigid cluster is fixed with respect to its geometry and the projection of the dipole moment on the field axis only depends on the rotational motion. In a thermally excited cluster, vibrational motions can couple to the rotation and induce or alter the dipole moment components. If these processes are not correlated to the rotational motion of the cluster, the beam broadening completely vanishes and

only the beam shift is enhanced by a contribution of the permanent dipole moment μ_0 . The resulting effective polarizability α_{eff} is described in a Langevin–Debye-type model

$$\alpha_{\text{eff}} = \alpha_{\text{el}} + \frac{\mu_0^2}{3k_{\text{B}}T_{\text{int}}}. \quad (2)$$

The internal temperature T_{int} is assumed to be equal to the nozzle temperature (30 K). Taking a dipole moment of $\mu_0 = 1.43$ D into account results in an effective polarizability of 14.55 \AA^3 for isomer **25a**. Isomer **25b**, which is only 0.03 eV higher in energy, has a dipole moment of 0.64 D, giving rise to an effective polarizability of 10.20 \AA^3 . This value is in good agreement with the experiment, whereas α_{eff} of isomer **25c** is too large (15.35 \AA^3). The Langevin–Debye-type behaviour has been described for the Rh_{10} cluster at 49 K (ref. 40) and for silicon clusters at room temperature.⁴¹ At room temperature multiple vibrational modes are excited and isomerization processes become possible. This is certainly not the case for Pb_{25} at 30 K so the question persists why no beam broadening is observed for this cluster. It has been shown for organic molecules that the beam broadening can be quenched if certain vibrational modes are excited, which couple strongly to the rotational motion.⁴² Fig. 3 displays harmonic frequency analyses of the relevant cluster species up to 50 cm^{-1} . While all clusters show at least one weak IR active normal mode below 30 cm^{-1} , only **25b** has three intense modes in this range. Two are very close in energy at about $26.7 (A'')$ and $26.9 \text{ cm}^{-1} (A')$, respectively. The third mode is very soft (2.6 cm^{-1}) and corresponds to a hindered rotation of the central dimer relative to the cage (A''). The excitations of these modes suffice to fully quench the beam broadening. Since all other clusters also have vibrational modes below 30 cm^{-1} we cannot exclude that the beam broadening is partially quenched for them, *i.e.* the experimental beam profile is less broadened than expected for a rigid cluster.

The results of the MBD experiments reveal that several Pb_N clusters ($N = 19, 25, 31, 36$) have significant dipole moments. Since an excellent electronic shielding, *i.e.* a vanishing dipole moment is expected for a metallic cluster, this strongly suggests that they are not metallic. The clusters Pb_N ($N = 20\text{--}24$) do not show a significant beam broadening or increased beam shift, what actually also applies for $N = 26\text{--}30$,

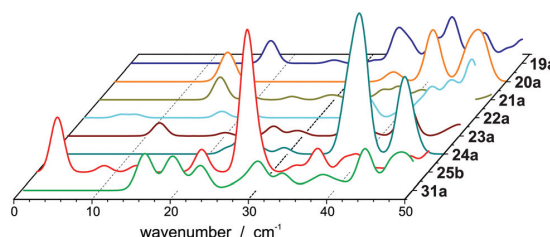


Fig. 3 Vibrational spectra of Pb_N ($N = 19\text{--}25, 31$) below 50 cm^{-1} .

32–34, which have been omitted in this study due to the excessive computational cost of the global optimization. Since a vanishing permanent dipole moment is not a sufficient condition of metallicity their character cannot be assessed based on the MBD experiments only. However, the elucidated geometries give further insight. Li *et al.* proposed that the electron delocalization is obstructed by individual, strong covalently bound PBP Pb_7 subunits.³⁹ The occurrence of such structural subunits in Pb clusters would further support that they are not metallic. Apart from **19a** and **20a** all experimentally identified isomers contain several PBP. In particular, Pb_N ($N = 21$ – 25) can be considered as two PBP with a growing number of glue atoms. Isomer **31a** contains three PBP, though four are found in **31c**. Despite the fact that the PBP is the dominant structural subunit, their number is not necessarily maximised in the GM. The situation is consistent for Pb_{36} , though Pb_9 subunits appear, which are basically two interpenetrating PBP. We note that the occurrence of subunits with localised electron density is of course related to the appearance of permanent dipole moments, *i.e.* due to the relative arrangement of the subunits in a certain cluster. However, for some cluster species the permanent dipole moment (almost) vanishes for symmetry reasons although they contain PBP subunits.

3.2. TDDFT gaps

The experimentally observed dipole moments and the assigned structures show that lead clusters up to 36 atoms do not fulfill typical criteria of metallicity. Further evidence for their metallic character comes from the size of the energy gap E_{gap} compared to the Kubo gap E_{Kubo} , which is larger than E_{gap} in a metallic particle

$$E_{\text{Kubo}} = \frac{4E_{\text{F}}}{3N_{\text{E}}} \quad (3)$$

Gaps are calculated by 2c-TDDFT for Pb_N using experimentally proven geometries from section 1 and the literature.²¹ Fig. 4 displays the results together with the Kubo gaps, taking four valence electrons per lead atom (N_{E}) into account ($E_{\text{F}}(\text{Pb}) = 9.37$ eV). The gaps vary with the cluster size and decrease from 0.75 eV for Pb_7 to 0.26 eV for Pb_{36} with relative maxima for Pb_9 , Pb_{13} , Pb_{19} . In the jellium model maximum gaps are expected for Pb_N ($N = 9, 10, 17, 20, \dots$) due to shell closures. This is certainly not reflected by the data in Fig. 4. The gaps do not drop below the Kubo gap for any cluster size, which decreases from 0.45 eV for Pb_7 to 0.09 eV for Pb_{36} . The Pb_{23} has the smallest gap of all clusters considered (0.20 eV), which is only slightly larger than the corresponding Kubo gap (0.14 eV). Accordingly, the sizes of the gaps further corroborate the experimental results and show that also clusters can be considered as non-metallic, which do not have a significant permanent dipole moment. The correlation between the gaps and the dipole moments does not follow a clear trend. For the icosahedron Pb_{13} a zero dipole moment and the largest gap (0.92 eV) is observed, while other cluster like Pb_{12} ($\mu_0 = 0.59$ D) and Pb_{19} have large gaps and significant dipole moments. Nevertheless, we mention, that the trend of gaps and dipole

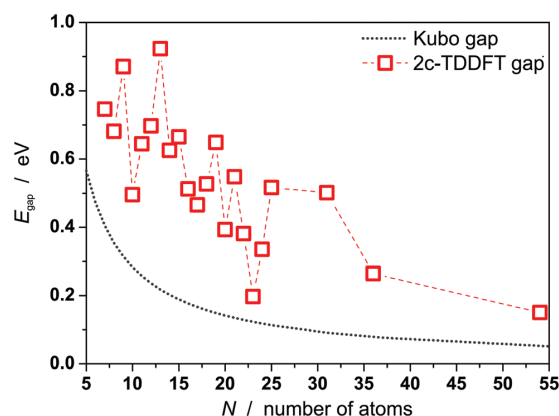


Fig. 4 Kubo gaps for Pb_N ($N = 7$ – 25 , 31 , 36 , 54) and gaps from 2c-TDDFT calculations. Apart from Pb_{54} the experimentally found geometries are used, which correspond to the GM or the GM + 1 for Pb_{16} , Pb_{18} and Pb_{25} , respectively. Structures of Pb_7 – Pb_{18} are taken from the literature.²¹ For Pb_{54} a cuboctahedral geometry is assumed.³⁷

moments is qualitatively similar for Pb_N ($N = 19$ – 25), *i.e.* clusters with small dipole moments have also small gaps (*e.g.* Pb_{23}) and *vice versa*. This is interesting insofar as dipole moments and gaps vanish in the bulk limit.

In order to estimate the evolution of the gaps for even larger sizes, the gap of Pb_{54} has been calculated. A global optimization as outlined in section 2 was not feasible here, but Pb_{54} is assumed to be a cuboctahedron.³⁷ The dielectric properties of the local optimized geometry are $\mu_0 = 0.00$ D and $\alpha_{\text{el}} = 8.42 \text{ \AA}^3$ ($\alpha_{\text{exp}} = 7.6 \pm 0.7 \text{ \AA}^3$, see Fig. S2†). It has a gap of 0.15 eV, what demonstrates that 2c-TDDFT gaps further decrease with increasing cluster size. Further, it is already very close to the Kubo gap (0.06 eV) indicating the onset of metallicity in this size regime.

4. Conclusions and outlook

We reported beam profiles from electric molecular beam deflection at 30 K for several medium sized lead clusters. Cluster structures are assigned to the observed beam profiles by the comparison of experimental with simulated beam profiles. For Pb_{19} and Pb_{20} we find an asymmetric and an oblate structure, respectively as GM. The trend towards atom centered structures starting with Pb_{13} is interrupted for Pb_{19} and Pb_{20} . Prolate structures with two central atoms are identified for Pb_N ($N = 21$ – 25). The Pb_{25} cluster is a special case here, since it is not deflected like a rigid rotor, *i.e.* the beam broadening is completely quenched. This Langevin–Debye-type deflection suggests that Pb_{25} is fluxional already at 30 K. The vibrational analysis shows that Pb_{25} has a prominent IR active mode below 30 cm^{-1} . Its excitation is obviously sufficient to suppress any beam broadening. This makes Pb_{25} an interesting starting point for further investigations of the deflection behaviour and the dynamics of flexible clusters.

The metallicity of lead clusters has been evaluated in terms of their electron screening, their gaps and their structures. The observed dipole moments indicate an electronic screening which is typical for non-metallic systems. Gaps from TDDFT calculations show that they are considerably larger than the Kubo gaps. We have identified Pb₇ PBP as predominating structural subunits, which have earlier been related to strong electron localization.³⁹ With respect to their experimentally observed electronic screening behaviour and their gaps in comparison to the Kubo gap we conclude that lead clusters are not metallic up to at least Pb₃₆. The non-metallicity of lead clusters is structurally not manifested in prolate geometries as in tin clusters but in the cumulation of Pb₇ or Pb₉ subunits. As quantum chemistry suggests the gaps further decrease for larger cluster sizes (Pb₅₄). Finally we notice that spin-orbit coupling leads to a separation of 0.97 eV between the state with total angular momentum quantum number $J = 0$ ($p_{1/2}^2$) and $J = 1$ ($p_{1/2}p_{3/2}$) in the ³P ground state of atomic lead.⁴³ This renders Pb effectively as a closed-shell atom undergoing rather weak bonding in clusters and perhaps explains their increased fluxionality. This spin-orbit gap could substantially delay the onset of metallicity in lead clusters.

Acknowledgements

We acknowledge financial support by the DFG (grant SCHA 885/7-3 and SCHA 885/10-2). D. A. G. is grateful for a scholarship of the Cusanuswerk. The calculations reported here are performed on the following HPC facilities: The University of Birmingham BlueBEAR facility; the MidPlus Regional Centre of Excellence for Computational Science, Engineering and Mathematics, funded under EPSRC grant EP/K000128/1; and via our membership of the UK's HPC Materials Chemistry Consortium, which is funded by EPSRC (EP/L000202). This work made use of the facilities of ARCHER, the UK's national high-performance computing service, which is funded by the Office of Science and Technology through EPSRC's High End Computing Programme; and Simurg, the High-Performance Supercomputer of Massey University.

References

- 1 B. von Issendorff and O. Cheshnovsky, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 2005, **56**, 549–580.
- 2 R. Kubo, *J. Phys. Soc. Jpn.*, 1962, **17**, 975–986.
- 3 A. Aguado, A. Vega, A. Lebon and B. von Issendorff, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2015, **54**, 2111–2115.
- 4 R. Busani, M. Folkers and O. Cheshnovsky, *Phys. Rev. Lett.*, 1998, **81**, 3836–3839.
- 5 L.-F. Cui, L.-M. Wang and L.-S. Wang, *J. Chem. Phys.*, 2007, **126**, 064505.
- 6 A. A. Shvartsburg and M. F. Jarrold, *Phys. Rev. A*, 1999, **60**, 1235–1239.
- 7 A. Hermann, J. Furthmüller, H. W. Gäggeler and P. Schwerdtfeger, *Phys. Rev. B: Condens. Matter*, 2010, **82**, 155116.
- 8 G. Ganteför, M. Gausa, K.-H. Meiwes-Broer and H. O. Lutz, *Z. Phys. D: At., Mol. Clusters*, 1989, **12**, 405–409.
- 9 C. Lüder and K.-H. Meiwes-Broer, *Chem. Phys. Lett.*, 1998, **294**, 391–396.
- 10 V. Senz, T. Fischer, P. Oelfner, J. Tiggesbäumker, J. Stanzel, C. Bostedt, H. Thomas, M. Schöffler, L. Foucar, M. Martins, J. Neville, M. Neeb, T. Möller, W. Wurth, E. Rühl, R. Dörner, H. Schmidt-Böcking, W. Eberhardt, G. Ganteför, R. Treusch, P. Radcliffe and K.-H. Meiwes-Broer, *Phys. Rev. Lett.*, 2009, **102**, 138303.
- 11 J. Heinzelmann, P. Kruppa, S. Proch, Y. D. Kim and G. Ganteför, *Chem. Phys. Lett.*, 2014, **603**, 1–6.
- 12 J. P. K. Doye and S. C. Hendy, *Eur. Phys. J. D*, 2003, **22**, 99–107.
- 13 X.-P. Li, W.-C. Lu, Q.-J. Zang, G.-J. Chen, C. Z. Wang and K. M. Ho, *J. Phys. Chem. A*, 2009, **113**, 6217–6221.
- 14 X.-P. Li, W.-C. Lu, C. Z. Wang and K. M. Ho, *J. Phys.: Condens. Matter*, 2010, **22**, 465501.
- 15 B. Wang, J. Zhao, X. Chen, D. Shi and G. Wang, *Phys. Rev. A*, 2005, **71**, 033201.
- 16 G. Zhang and C. B. Musgrave, *J. Phys. Chem. A*, 2007, **111**, 1554–1561.
- 17 J. Bowlan, A. Liang and W. A. de Heer, *Phys. Rev. Lett.*, 2011, **106**, 043401.
- 18 S. Schäfer, B. Assadollahzadeh, M. Mehring, P. Schwerdtfeger and R. Schäfer, *J. Phys. Chem. A*, 2008, **112**, 12312–12319.
- 19 S. Heiles, S. Schäfer and R. Schäfer, *J. Chem. Phys.*, 2011, **135**, 034303.
- 20 D. A. Götz, S. Heiles, R. L. Johnston and R. Schäfer, *J. Chem. Phys.*, 2012, **136**, 186101.
- 21 D. A. Götz, A. Shayeghi, R. L. Johnston, P. Schwerdtfeger and R. Schäfer, *J. Chem. Phys.*, 2014, **140**, 164313.
- 22 S. Schäfer, S. Heiles, J. A. Becker and R. Schäfer, *J. Chem. Phys.*, 2008, **129**, 044304.
- 23 S. Schäfer, M. Mehring, R. Schäfer and P. Schwerdtfeger, *Phys. Rev. A*, 2007, **76**, 052515.
- 24 T. Bachels and R. Schäfer, *Rev. Sci. Instrum.*, 1998, **69**, 3794–3797.
- 25 M. Schnell, C. Herwig and J. A. Becker, *Z. Phys. Chem.*, 2003, **217**, 1003.
- 26 A. Shayeghi, D. Götz, J. B. A. Davis, R. Schäfer and R. L. Johnston, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2015, **17**, 2104–2112.
- 27 P. Giannozzi, S. Baroni, M. C. N. Bonini, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, G. L. Chiarotti, M. Cococcioni, I. Dabo, A. D. Corso, S. de Gironcoli, S. Fabris, G. Fratesi, R. Gebauer, U. Gerstmann, C. Gougoussis, A. Kokalj, M. Lazzeri, L. Martin-Samos, N. Marzari, F. Mauri, M. Mazzarello, S. Paolini, A. Pasquarello, L. Paulatto, C. Sbraccia, S. Scandolo, G. Sclauzero, A. P. Seitsonen, A. Smogunov, P. Umari and R. M. Wentzcovitch, *J. Phys.: Condens. Matter*, 2009, **21**, 395502.

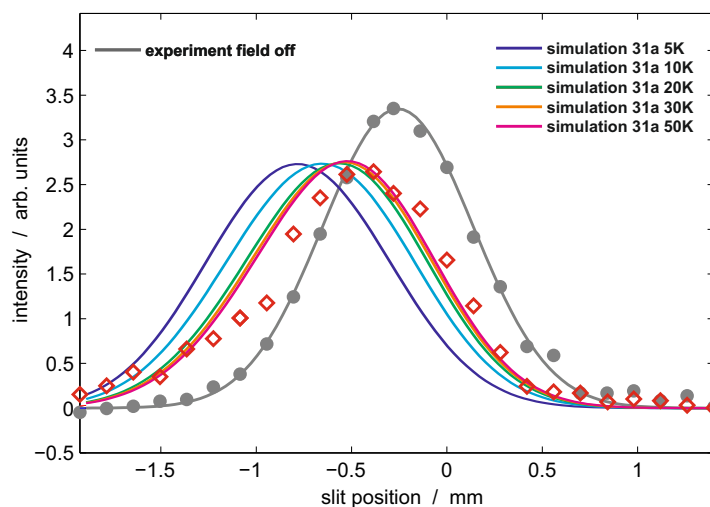


Fig. S1 Beam profile simulation for various rotational temperatures T_{rot} , exemplarily shown for isomer **31a**. Grey circles: field off, red diamonds: field on.

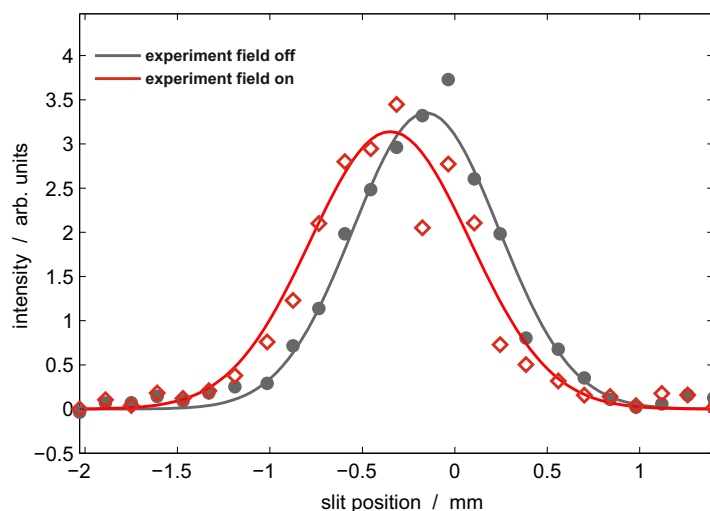


Fig. S2 Beam profile of Pb_{54} without (grey circles) and with applied electric field (red diamonds). The experimental polarizability determined from the beam shift by first order perturbation theory is $7.6 \pm 0.7 \text{ \AA}^3$ (averaged over multiple beam profiles).



19a	0.-529076000 2.445695900 0.614782100 0.308012800 -2.80939100 -2.552140700 -2.521971600 -1.056153600 1.543671400 1.475695700 3.119283300 -3.845440500 -0.214642300 0.674602000 0.512547000 -0.731951900 2.405249100 2.743068100 -2.319145600	1.233027700 1.193653000 -1.861126500 3.390059000 2.083431700 -1.005089200 -2.975467200 1.124340700 -0.296611500 -3.536176100 2.597402300 -0.395722500 -3.591308000 3.690234900 -1.260051600 1.650467200 1.114669100 -2.191502000 -2.191502000 -1.15924100	4.173832500 2.942052100 3.130039100 1.762202400 2.098582000 3.149449100 0.665787200 -0.424060700 0.237960400 0.584104800 0.152317700 0.296862100 -2.120697500 -1.560691900 -4.167675600 -3.579250000 -3.579250000 -2.071806800 -2.497713600
20b	9.992711900 7.060533800 8.534344100 9.512983000 11.720300600 12.157381700 7.068291100 7.246750900 9.947237500 12.978720600 10.379407200 8.369374100 9.996819500 6.743722700 8.220094900 8.850115700 11.383019400 11.707590000 9.937609000 9.937609400	10.03090700 9.744011900 12.569035400 9.512983000 12.157381700 8.72715000 11.495369300 8.110658600 13.277087000 11.565140500 11.14669100 8.185131600 9.943493200 9.821669600 12.648227200 7.214345700 11.647064500 7.200196700 10.047636800 9.922405200	14.529993400 13.319076200 13.278027500 10.379005800 12.157381700 12.427669500 10.496219600 10.389118800 10.380806800 10.009853200 10.379079800 9.600283700 9.190644500 7.624195400 7.580765500 7.364486000 10.085714900 7.055511100 10.01035100 9.566031100
21c	12.266969400 9.704169800 12.586223800 10.359145600 7.046212500 13.757871500 7.297225800 12.230360700 9.958623400 9.758295000 6.938208400 7.535822500 8.006069600 10.469301400 13.047578900 10.418831600 13.530590400 8.142723000 11.287054400 9.373948900 12.567085600	10.608347700 8.673532800 7.531187600 9.812423000 11.866351900 10.405895700 8.608829800 7.468202800 13.082102200 8.414073200 9.981761200 12.764096900 7.597475900 10.860551900 12.879393800 9.396128800 9.981761200 9.540536500 9.686056300 12.377954900 12.566209200	14.611776500 15.048384200 13.787613300 12.094894600 11.971124800 11.822143000 12.679907700 10.553725800 11.242044700 12.568695600 10.771121400 8.853773300 9.844296900 8.961281300 9.847495100 8.262158000 10.98724400 7.145337000 6.035892100 5.980113100 6.647083700
22a	9.293022700 9.047073900 12.019817000 8.693480100 11.789237200 8.492443300 8.414680800 11.463394800 10.048946600 13.387284900 10.65960400 14.047215100 10.626546300 11.361682500 8.119345000 12.879393800 10.418831600 13.530590400 8.142723000 11.287054400 9.373948900 12.567085600	9.361018500 8.148340500 13.37652900 7.085568700 11.252610900 12.819250500 12.264373700 10.323598200 6.025743900 8.438303700 9.160521000 7.73101800 13.613140600 11.053733100 7.363480800 11.940456500 12.647645000 11.712803100 10.08997300 9.100159900 4.53206900	11.712686900 6.270618200 12.337853600 9.055786800 8.731684100 10.688323700 14.246257800 8.389449800 8.075247600 6.562511300 13.384583500 9.724938600 9.028819700 8.701725700 11.357395600 13.860867000 11.384583500 11.283432800 12.302368020 9.129765500
22b	-1.183048000 -1.889810500 -3.221519900 -1.830483000 3.221518600 -0.560281200 1.889810900 -0.560281200 -0.000010000 0.560281200 2.576601000 -0.560281200 -2.576601000 -3.221519900 -0.000010000 -1.830483000 0.560281200 1.889810500 -1.830483000 -1.889810500 -1.830483000	-0.710953400 1.808147000 2.321180000 3.467023300 -2.268122300 -1.506489400 0.975748900 1.133090400 2.535070700 3.384583500 -1.925209000 -0.293623000 -0.766882100 0.142849600 -2.273193000 -2.706869800 -1.631403000 -3.290021000 -2.331414700 -3.550770800 -4.447887300	4.189294900 3.427747400 3.767023300 2.4821330400 2.541508000 1.270611700 1.488851800 1.046978800 0.842461400 0.924934400 1.2314967200 1.260192600 0.869792000 1.3744979700 -2.273193000 -2.706869800 -1.631403000 -3.290021000 -2.331414700 -3.550770800 -4.447887300
21a	1.182860800 2.354381000 3.398293300 -1.585790400 1.042645500 1.525252500 -0.978775400 3.987351500 1.182708600 -0.346432000 -0.960040000 -0.068444100 -3.015660200 -1.182708600 0.218275600 -1.351437000 1.240639700 -1.789381400	8.687838300 11.068211200 13.769851000 8.452781000 6.203142200 11.470538200 13.301327400 10.126111600 10.302646100 14.419149900 12.16985000 7.319850400 1.565841500 1.956584100 1.295201800 9.549516100 11.930283400	13.054778800 13.299827300 11.814566900 11.80376100 11.72505900 11.490240500 12.24061900 11.307932100 10.302576000 9.130380500 8.818175300 8.998684800 3.858512100 1.488851800 1.488851800 1.488851800 1.488851800 1.488851800 1.488851800 1.488851800
20a	7.435552600 9.974570500 10.445244600 12.628265500 10.677198700 13.281587700 6.321037900 7.694347400 10.709170700 8.951286100 12.628265500 6.978760200 12.849838800 8.790582400 6.895775900 11.863756500 6.696802300 10.868581700	10.388330700 12.248346100 9.006196600 11.261412300 12.107198700 8.043345400 10.802677700 13.282638700 13.769967200 8.920017300 12.107198700 6.978760200 6.646296900 8.413997800 10.825809800 8.794926400 7.999828700 10.900020300	13.119655900 13.678266200 13.454077000 12.587130070 11.581308100 12.108059400 10.018156900 11.735435100 10.35967200 10.538138200 13.769967200 8.418484300 9.267090800 6.097903800 6.879635400 6.778323200 6.976877800 8.259477000 9.272895100
21b	9.215082400 8.251504000 6.162858000 11.211054800 11.061057500 7.837891500 13.952361300 6.251170100 8.540003200 9.284552700 11.354777600 14.281476600 7.545527900 10.850079900 9.137456200 12.249709400 14.220499800 12.692479900 8.429935000 9.555655400 11.669884400	8.496856800 11.515317900 9.106188900 10.673326900 12.02393900 6.447339900 9.114044900 11.905986700 11.952810700 13.054861000 12.314967200 13.728142900 11.936024600 1.3744979700 6.601023500 7.182416300 8.847012700 12.297671600 8.997054500 11.655701800 9.777682600	14.456420600 14.074645500 13.353260500 12.587130070 11.974827500 12.286170500 10.989070500 11.587646400 11.130425600 11.347917300 9.886877100 8.216678800 8.494399300 8.988399100 9.341845200 11.84255000 9.782566800 9.782566800 5.854957900 7.27506800 8.582195700
22c	10.671622600 13.707697900 12.339652600 11.473791500 9.756862400 7.887640100 8.614601400 11.469855500 14.803510000 11.358601200 6.672219500 11.261557400 9.277269300 8.911097900 12.410229500 7.968591000 11.768801200 13.176389800 7.062469900 10.639120100 10.368071200 7.767945600	9.99888100 10.984221100 13.707697900 13.296822900 7.513123600 10.152392600 13.087338300 10.480853400 9.542910200 9.490792400 8.096267100 13.594992100 6.656722100 12.618227700 7.657071600 13.340871500 13.657728900 10.758053000 8.095292400 12.712328700 8.823634500 10.949002100	14.546938400 13.904510000 13.188747800 13.296822900 12.933737700 12.933940400 11.599316800 11.040650300 11.35950200 9.490792400 10.630773800 9.730448900 9.143857100 9.381758800 9.808497900 8.430120100 7.768255300 7.345330400 6.820741700 8.619929200 6.144238000
23a	12.056195100 8.904723400 9.993066500 10.559586800 13.619175000 7.165157100 12.862150200 7.640142000 10.063467700 8.555121600 11.937321200 10.032812900 7.038949600 10.873139100 13.485454900 8.373212500 10.652407200 12.115874500 7.882176600 13.389484500 7.785969600 10.618419500 10.784792800	10.598682500 15.422991300 13.152789400 14.466682100 10.154746400 10.185201300 12.783551900 12.73543400 12.893101800 10.985712400 10.684406700 11.968570100 11.269239300 10.466405700 8.583141400 8.121497500 8.873449400 8.359629500 8.807079800 7.455065600 9.618243000 6.252532200 6.013966800 5.911441400	14.622991300 15.422991300 13.152789400 14.466682100 10.154746400 10.185201300 12.783551900 12.73543400 12.893101800 10.985712400 10.684406700 11.968570100 11.269239300 10.466405700 8.583141400 8.121497500 8.873449400 8.359629500 8.807079800 7.455065600 9.618243000 6.252532200 6.013966800 5.911441400
24a	1.1657033 -0.894723400 -1.7272358 -1.6894500 3.7010239 0.7030305 -3.2058411 0.9589364 1.4915107 1.9393607 3.9465423 -2.4630688 0.8804746 3.1471041 -0.8804746 -4.3692352 -3.6714351 -2.5728877 2.5848624 0.3552704 -1.1273662 0.7235278 -0.0462664	-1.6981325 1.3240229 -1.7383536 -2.1074085 -3.5852584 0.6454754 -0.3684472 1.3619823 1.3619823 1.9575440 1.497378300 -2.7310882 0.3363382 -0.5226530 -2.5212746 -0.4650542 -2.6039380 -2.0817853 -1.8505036 3.7474986 1.7474986 1.8946406 -1.1623724	4.6186367 3.9454340 3.7939888 3.2417512 2.2729981 1.7167024 1.7055582 1.3619823 1.3619823 1.9575440 0.5694927 2.6764845 -1.2537374 -0.3653521 -1.2537374 -1.1704986 -0.8217400 -2.9331343 -1.8265875 -1.2127360 -2.3020275 -4.101033 -4.3969818
25b	2.200226800 -1.333311000 -2.38531400 4.388074500 1.242723800 -2.200237800 -0.898768000 -3.489529700 -1.641673600 -3.489188300 -3.252571600 -0.492690100 -0.926838900 2.158351400 -0.096523600 4.116819600 -1.333019400 4.387898900 -0.446270400 -0.466252100 1.509531100 2.417648200 -0.038609000	6.032661000 1.292646700 -2.382758300 1.661976400 -0.038609000 3.752033000 3.690312000 -0.363298000 0.299189700 -0.363393000 2.858339700 -0.861472200 -0.861429400 -2.382827700 0.746273100 2.656226500 -2.922664600 1.028176600 2.362204600 2.362177400 -0.000257100 -1.610146400 0.000016700	-3.954746600 1.727934100 -2.733803100 1.661976400 -0.000078900 3.954708600 -0.000016400 2.672752100 0.000097100 -2.672700000 -1.830581900 -0.452620200 4.052847900 1.610011800 -2.733682000 -0.000078900 -0.000038500 -1.727499900 -1.661799000 3.180844200 -0.000257100 -1.610146400 0.000016700
25a	10.820868700 8.534775000 11.815857600 13.580100000 8.301703800 8.273283200 11.495647900 10.567116400 11.447336600 6.765367000 4.813395300 9.281440900 13.451659600 7.616694800 7.551631400 12.037549600 10.015745000 10.69427200 13.583642100 6.660940400 8.870296700 8.423708600 8.807191100 11.619801100 11.565453000	13.184630400 10.885454200 9.998815000 12.948073600 13.518996600 7.909376600 7.155019200 11.86648800 14.379697300 10.574720200 1.592171300 7.70081500 12.269182500 7.503244800 12.853116500 6.253336900 9.807341900 13.309095700 13.583642100 8.871445400 7.663716300 12.037357200 10.978812600 7.662008500 10.91680100	14.393992900 14.289242000 14.378085800 12.948073600 12.325737700 13.108910000 12.969794000 11.504434400 11.444116800 11.446362400 11.465600800 10.974096200 9.698785300 10.280488700 9.174779500 9.464147500 8.587629900 8.180688000 8.180507600 8.732789500 7.872584400 6.229326000 5.485939000 6.320553700 5.945221700
24b	2.120669400 0.518805000 -3.677760900 2.764195600 -1.099857400 -1.230324200 3.948730600 -4.413975800 2.048070600 1.087673000 -4.088149400 1.106314600 -1.478637700 3.728245800 3.686014100 -4.445474200 -1.133640200 1.997598000 -2.596062500 2.069574300 -2.736759100 0.662609100 -1.265477700 0.447725100	2.075085600 3.511846600 3.007756600 -0.357784500 2.294348500 -3.355574300 1.870284900 2.875547600 -2.276130300 1.723430300 8.121497500 8.873449400 -0.256758100 -1.755700800 -0.834408800 -2.052655100 -0.648543000 3.312068600 -1.298905800 -1.504690700 -2.671518800 -1.241800200 -3.531212000 -3.277767700	3.530737900 3.511846600 3.007756600 -0.357784500 2.294348500 1.870284900 2.875547600 -2.276130300 1.723430300 8.121497500 8.873449400 -0.256758100 -1.755700800 -0.834408800 -2.052655100 -0.648543000 3.312068600 -1.298905800 -1.504690700 -2.671

**31a**

11.932792900 7.018849000 15.593898700
10.846221500 10.096477400 15.641338100
9.157179000 12.742370400 14.691462400
12.517725600 12.920805900 14.381279300
8.787872900 7.545913600 14.809617600
13.877300500 9.389090800 14.230139400
10.237490800 15.323858300 13.320308100
10.454948900 5.385301500 13.162201700
7.870666200 10.259342100 13.147574000
13.539239100 6.279244500 12.919855500
13.076806000 15.088591700 11.899843100
7.868897100 13.483230300 11.650706700
11.11931900 8.950843900 12.523436600
10.970766400 12.401412700 11.552747000
14.321746300 12.001767700 11.739552500
8.425309300 7.442553000 11.407372800
14.103716100 8.747251100 10.852791100
10.205144800 15.294622500 10.079360700
11.449490700 6.581157100 12.036623100
7.311628500 10.481741300 9.907680700
13.06892300 14.010024400 8.527177600
7.614062900 13.376182000 8.028595400
10.149534800 11.284094300 13.342201900
14.142442600 11.019088800 8.626484800
8.950423600 8.059875300 8.064520600
12.145267600 8.679782800 7.622885000
10.500908500 14.602088600 6.870543800
7.118600800 10.446283600 6.575197400
12.196123800 11.875493300 5.865842200
8.933969700 12.564719900 5.026652600
9.986236200 9.516243300 5.277788800

31b

-6.162357300 0.556994700 1.034546700
-5.052108600 -0.449074000 -1.757675400
-2.611874900 -2.421183700 -2.698100700
-2.619513200 0.806759500 -3.654719800
-4.601096100 -2.450433400 0.994332000
-1.148504300 2.639495500 -0.750576700
-0.372715800 -1.569106100 -4.800974400
-4.436256000 -0.532592900 3.580584700
-1.549797600 -3.675323500 0.026482500
-4.261634300 2.562821000 2.612002900
0.372663500 1.569052900 -4.801024600
0.867004200 -3.242716100 -2.191539200
-2.521398100 0.097624000 0.623786500
0.000020600 -0.000020600 -1.778095100
-0.866996100 3.242813000 -2.191593900
-1.629772600 -2.186770800 2.909115500
-1.403045900 3.288861100 1.195681600
2.619513100 -0.806784500 -3.654719800
-1.468081500 0.994985000 3.766167300
1.403043900 -3.288576100 1.195714500
2.611804600 2.421179500 -2.698197000
4.148544400 -2.639452500 -0.750606000
2.521413300 -0.097626700 0.623834300
1.549824000 3.675244500 0.026461600
1.468081500 -0.994985000 3.766167300
1.629790400 2.186755200 2.909139700
5.052063600 0.449146200 -1.757663300
4.261652500 -2.562820300 2.611988900
4.601115800 2.450458700 0.994470800
6.162351900 -0.556944900 1.034547100
4.436267600 0.552557800 3.580638800

31c

11.347115300 11.036267700 15.244262200
14.478752700 10.463023000 13.961908400
13.788451700 13.390313900 15.194141000
9.218008400 8.516211000 14.067289100
10.897566200 14.274057800 14.570102800
8.177152500 12.341788600 13.727618400
12.507672200 7.851290600 14.521002600
10.849668300 5.790470400 12.846000300
13.114943900 15.376987800 12.643444800
15.618861200 13.227341000 12.558642200
12.22608900 12.328347200 12.237071700
6.968499200 10.043700100 11.782212100
11.285990900 9.028769900 11.695438500
8.849781600 15.018098900 11.757025200
13.657864400 7.007769600 14.18078100
6.142035900 13.305721000 11.317862800
8.465104900 7.133025300 11.122093400
14.622607700 10.628777300 10.627724700
9.282164700 12.040911200 10.512565600
14.010081700 13.841515900 9.848289800
11.181071700 6.049664000 9.573212800
10.991623400 14.435142800 8.839851900
9.821105400 9.293328900 8.673082700
7.585783100 14.330902400 8.668306300
6.698527800 11.203213300 8.635624200
8.315805500 7.938430800 9.228905500
12.512678300 11.606973900 7.873371600
9.405412000 12.309612500 6.668129800
10.433559600 6.984252700 6.414125800
8.163725900 9.334026600 6.015913600
11.312963800 9.830404900 5.384892500

36a

-1.739959400 -0.607659600 3.564365400
0.686194100 -2.781324600 2.621979600
3.931365600 3.209749300 4.178382200
1.739519700 0.853971300 3.487263600
2.880456200 6.065563500 2.906231100
-2.185971000 -3.85375000 3.987623100
-4.664117700 -1.990440900 3.104334100
5.334038800 4.328350800 1.475211800
4.636292700 1.144071900 1.704844100
-3.916885700 0.539944200 1.177509600
0.737013300 3.594755200 4.166743200
-0.877646300 -5.476100200 1.497501000
-2.081976700 -2.461529000 0.732778700
-1.642524500 2.912081200 2.249605900
1.963266800 3.070635600 1.059020400
2.215493900 -0.854190500 0.409591600
-4.186176500 -4.835138600 1.622759600
3.275366700 6.102316100 -0.314204900
-0.139337700 5.798146400 1.027348900
-5.242186800 -2.167570200 -0.180431600
-3.601189200 0.233216600 -2.104071600
1.753207600 -2.164542000 -0.372851900
-0.750085100 0.728518300 -0.076942200
-3.683624800 -3.047111900 -2.940638200
-1.203740200 -5.228993700 -1.849840800
1.144365400 4.362939000 -2.044155900
4.311573800 3.062584600 -1.236605900
1.911447200 0.982728400 -2.320078400
-0.324434600 -2.0771368300 -2.220969000
-0.982392000 1.915878100 -3.274983000
-2.122638000 -0.908642200 -4.860119800
3.129202300 -2.101212100 -2.558470600
1.502704000 -4.719601900 -3.656331700
-1.315385600 -4.066520800 -4.966042500
1.066897200 -1.745159500 -5.109869700

36b

10.895473500 11.173767300 16.799062100
8.124435400 12.594292300 16.288126900
8.868136000 9.777930100 14.576651400
10.976067500 14.354145700 15.887120000
13.903644200 12.209405300 15.662032700
12.632845000 9.084423700 13.493492700
6.718464300 12.103809500 10.448971400
8.164800700 15.049445500 14.282978000
15.837714800 9.908906200 14.224778400
10.056487100 12.609701600 13.277332400
13.228668900 14.615084600 13.373967300
16.043386400 12.952699800 13.184965900
13.108242300 11.245633200 12.497242000
11.036286900 15.058498300 12.822205000
14.134503100 7.991722400 12.243998700
8.129744200 6.766939800 10.618377800
10.755168700 8.757820600 11.860360000
15.893120100 10.526595200 11.009608500
11.292711700 5.998467000 10.214809400
7.856724700 14.096135700 11.096981200
14.170818500 13.446276800 10.292884900
7.969605200 10.211337700 10.980121000
10.656502700 11.987661400 9.646275500
9.060393100 14.933571200 8.124317600
9.147509600 5.169238700 7.958707100
9.723013900 8.673020400 8.290647400
7.531346200 12.033240000 8.276765400
12.962106100 8.977172800 9.333220500
6.811624000 7.411090400 7.600899600
12.215629400 14.719060400 7.789847400
11.986653600 6.579091200 7.001483800
13.112027800 11.589617200 7.411853700
7.998982200 9.950551000 5.664714800
10.146064100 12.516995400 6.244972200
9.158986000 6.950772400 5.306136600
11.268314000 9.545692200 5.349715900

36c

5.520148500 1.951927000 -1.150389100
3.211340600 3.481515700 0.587726500
2.553575800 2.650926800 -2.422835600
5.328091900 1.571207900 2.207788600
5.176325800 -1.122540000 -2.452094700
7.017662900 -0.537849700 0.247127400
1.585922000 1.666944600 2.642339600
2.271664500 -1.178088700 3.824586900
3.415216500 -0.415881700 0.276096100
-0.554988100 0.142383900 5.410662700
-2.368352500 3.095318700 -0.403572300
-1.124586900 3.109551600 3.899484400
1.282531200 -0.449508600 -3.035694300
5.327758800 -1.679101000 2.798646200
2.445727200 -3.461221600 1.514412800
0.456867900 1.491371700 -0.337674200
-3.521173200 1.513903400 5.429242900
-0.618235100 -2.585848300 3.346812800
-1.851715700 0.457431200 2.241820400
-1.267210700 2.903105500 -3.872528700
-4.064180400 2.986315600 2.484668700
0.053228300 -1.816526100 -0.347289100
-3.245188200 -1.653808200 4.962706600
5.391826100 -3.34541200 0.026030600
-2.004438100 0.185779100 -2.540903600
-0.416506600 -2.807816600 -5.583816500
-0.461914200 -0.031614400 -5.531539700
-4.426149100 2.708076400 -2.930409600
2.729222700 -3.334774200 -1.837083300
-4.423459100 0.549288800 -0.153747900
-5.312029200 0.050131000 3.120648400
-3.444698000 -2.298050700 1.655849900
-3.280391600 -2.607802700 -1.845131100
-3.510851000 1.199202800 -5.635718200
-3.095260700 -2.000055200 -5.177109400
-5.321782200 -0.389352700 -3.419123100

36d

0.025316400 0.105683400 6.692666800
0.165546600 3.260931800 6.090581800
-2.541747800 1.641674600 5.392045000
2.685597400 1.242613000 5.170252000
1.596835400 -1.791748600 4.503795100
-1.627780200 -1.511646800 4.490396200
-1.402726900 4.271951800 3.391356100
-2.495822200 1.238714200 3.146818000
1.887137100 3.885767600 3.328197700
2.629663700 0.224023900 1.858743500
0.068318400 -1.714337400 1.545008800
-3.248223200 -0.431963900 1.142302100
3.059875700 -3.164995000 1.369862700
-2.582314000 -3.618459300 0.472001000
-2.397646000 2.731677300 0.545124100
0.673990600 -4.541183500 -0.407223600
3.172340100 3.078136200 0.233146600
3.088527300 4.879744100 0.482561400
1.633223700 -1.478603200 -1.381742100
0.413224400 1.754252600 -0.881856500
4.763035400 -1.265942200 -0.684414300
1.918303500 4.508681100 -2.342565500
1.579508000 -4.289613200 -1.599109500
1.379281500 4.249364600 -2.199649900
5.168963600 -2.220595800 -0.971416100
3.230386700 1.355269200 -2.807129900
3.961139600 -1.981073500 -3.797895400
-3.237077700 -4.252704500 -2.702308800
-1.881865100 -1.372589000 -1.865936600
-4.318515300 0.827296600 -1.852050700
0.460855200 2.515258500 -4.243861800
1.208918600 -3.848366000 -3.653574400
-4.653564400 -1.613655300 -4.050650000
1.048756000 -0.677854900 -4.850807400
-1.670305500 -2.644304400 -5.054777300
-2.229601300 0.576586300 -4.507989100

36e

-1.299079900 3.485231700 5.469288400
-1.378422800 0.335050200 4.669245900
-3.268669700 2.587578400 3.067420500
1.611265100 1.930568500 5.380315000
-1.446989000 5.349719100 2.755702000
1.278433800 5.163378300 4.598441200
0.588277400 -1.443214600 2.656522100
3.264219900 0.229021300 2.089169900
0.348518500 2.491185400 2.492984400
4.506430700 -3.100215300 1.094730600
-1.604722600 -3.463504200 1.120804800
1.650933300 -4.622714500 2.210715800
-1.913096500 3.145201200 0.121617700
3.630115600 3.456863400 3.147708100
3.415684400 2.807464800 -0.001323200
-2.122432600 -0.101048200 1.346707200
3.386144200 -5.765478000 -0.435834200
4.552866700 -0.399312300 -0.855571700
1.540196600 -2.751062900 -0.447663000
-4.617432600 1.284539300 -0.429424600
0.188714300 -5.911394500 -0.412070400
0.984751800 0.572144600 -0.413858700
4.570839200 -3.363518500 -2.225169800
1.647024800 5.375916900 1.263002600
-2.026383000 -0.231482500 -2.145172800
-0.189809300 -1.156493100 -4.133962000
-3.211416300 2.707719400 -3.209058100
-4.469691400 -1.979764900 -0.946176200
0.743092900 3.689419800 -1.532460000
-1.642033600 -3.363518500 -2.156296400
1.691278400 -4.571632600 -3.154471700
2.321456100 -1.056046400 -3.165054300
-0.540614900 -1.783398300 -4.757719800
-5.403593700 0.273879300 -3.362609100
-2.983878400 0.416851900 -5.522786600
-3.802007400 -2.435260900 -4.200695700

5 Fazit und Ausblick

Ein grundlegendes Verständnis für den komplexen Zusammenhang von geometrischer und elektronischer Struktur von Clustern ist zur Entwicklung funktionaler Nanostrukturen auf ihrer Basis unabdingbar. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit und den enthaltenen Fachartikeln konnten wesentliche Beiträge zum besseren Verständnis der strukturellen Entwicklung dielektrischer Eigenschaften in Metall- und Halbleiterclustern geliefert werden. Neben der Molekularstrahlablenkung in elektrischen Feldern als experimentelle Methode wurde die Leistungsfähigkeit zahlreicher quantenchemischer Methoden zur Interpretation experimenteller Daten untersucht.

Zunächst wurden Ablenkexperimente an Siliciumclustern durchgeführt. Diese zeigen ausgeprägte Anomalien der Polarisierbarkeit bis etwa Si_{30} , die unter Einbeziehung von Dipolmomenten aus DFT-Rechnungen mit dem Langevin-Debye-Modell interpretiert werden konnten. Ihre Strukturen zeigen, dass Siliciumcluster bis Si_{30} prolata Geometrien annehmen. Die Polarisierbarkeiten größerer Cluster folgen bis mindestens Si_{75} dem Modell einer halbleitenden Kugel. In diesem Bereich kommt es also zu einer Änderung des Wachstumsmechanismus von Siliciumclustern von prolat nach sphärisch.

Bleicluster wurden in dieser Arbeit ebenfalls mit bis zu 75 Atomen untersucht. Diese Cluster weisen bis Pb_{36} zum Teil große Dipolmomente auf, was mit dem Modell eines metallischen Kügelchens nicht in Einklang gebracht werden kann. Erst für größere Spezies verschwinden die Dipolmomente und eine Polarisierbarkeit gemäß dem Modell einer metallischen Kugel wird beobachtet. Der Metall-Halbleiter-Übergang in Bleiclustern liegt also im Bereich von etwa vierzig Atomen und erfolgt später als bisher in der Literatur angenommen.^[98] Bis Pb_{36} wurden mit einem Genetischen Algorithmus mögliche Strukturkandidaten erzeugt. Für viele Spezies konnte im Rahmen dieses Verfahrens die im Experiment vorliegende Struktur eindeutig zugeordnet werden. Zum ersten Mal überhaupt wurden Clusterstrukturen dieser Größe anhand von MBD-Experimenten aufgeklärt. Das bisheriges Limit lag bei 16 Atomen.^[43]

Ein besonderer Schwerpunkt der Arbeit liegt auf der quantenchemischen Beschreibung der genannten Systeme. Der Einfluss verschiedener Dichtefunktionale und Møller-Plesset-Störungstheorie auf Strukturen und Eigenschaften wurde exemplarisch für Au_{10} untersucht. Dieses stellt eine wichtige Spezies für den strukturellen Übergang von planaren zu sphärischen Strukturen in Goldclustern dar. Es wurde demonstriert, dass ausgewählte Dichtefunktionale in guter Übereinstimmung mit der Coupled-Cluster-Referenz sind. Störungstheorie erweist sich für Metallcluster jedoch als unbrauchbar. Während Spin-Bahn-Effekte für Goldcluster keine große Rolle spielen, ist ihre Berücksichtigung zur Beschreibung von Bleiclustern entscheidend.

Die Metallizität von Clustern kann anhand der Energielücke abgeschätzt werden. In dieser Arbeit wurde gezeigt, wie DFT und TDDFT mit verschiedenen Funktionalen die Energielücke für Bleicluster beschreiben. Auch hier zeigt sich, dass die Wahl der Methode und des Funktionals erheblichen Einfluss auf die erhaltenen Energielücken hat. Spin-Bahn-Effekte führen zu kleineren Energielücken und geringeren Bindungsener-

gien als im skalarrelativistischen Bild erwartet wird. Diese Ergebnisse bestätigen die experimentellen Befunde, dass Bleicluster bis mindestens Pb_{36} nicht metallisch sind.

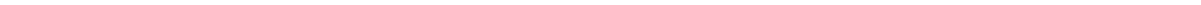
Im Zuge dieser Arbeit wurden in erster Linie homoatomare Cluster behandelt, jedoch stellt die größenabhängige Entwicklung des metallischen bzw. halbleitenden Zustands in Mischclustern ein viel größeres Feld dar. Interessant sind vor allem Cluster von Legierungen, die in der Nanoelektronik relevant sind, z.B. Gold-Zinn- oder Gold-Silicium.^[99,100] Vorarbeiten für Gold-Zinn-Cluster sind in dieser Arbeit bereits enthalten. Mögliche Strukturkandidaten sind in Abschnitt 3.1 vorgestellt. Diese Strukturen zeigen bereits, dass Sn_{N-1}Au -Cluster endohedrale Motive bevorzugen. Da Sn_N -Clustern prolate Geometrien haben, wird ein deutlich modifiziertes elektrisches Ablenkverhalten erwartet.

Die vorliegende Arbeit bietet zahlreiche Anknüpfungspunkte für zukünftige Untersuchungen. Interessant sind zunächst Cluster, die hier nicht eingehend studiert werden konnten. Das sind zum einen Goldcluster, die bei etwa zehn Atomen einen experimentell noch nicht nachgewiesenen Übergang von planaren zu kompakten Strukturen zeigen sollten. Diese Ergebnisse wären besonders zur besseren Beurteilung der zahlreichen theoretischen Studien zu Goldclustern relevant. Zum anderen sind gold-dotierte Zinncluster interessant, um den Einfluss von Fremdatomen auf geometrische und elektronische Struktur besser zu verstehen. In Anlehnung an die Studien zu Blei ist die Untersuchung von Bismutclustern vielversprechend. Bismut zeigt möglicherweise auch einen Metall-Halbleiter-Übergang im Clusterregime und der Einfluss von Spin-Bahn-Effekten auf die Clusterstrukturen ist noch ausgeprägter als bei Bleiclustern.^[101]

Der Erfolg bei der Voraussage plausibler Strukturen für große Cluster beruht vor allem auf der Verwendung des effizienten BCGA. Es zeigte sich jedoch besonders für Spezies mit mehr als 30 Atomen, dass dieses Verfahren extrem zeitaufwendig ist. Das Problem ist zunächst technischer Natur und könnte durch erhöhte Rechenleistung oder Verwendung einer weniger rechenintensive Methode gelöst werden. Es bleibt jedoch die Frage inwieweit für große Cluster alle relevanten lokalen Minima, deren Anzahl mit der Clustergröße stark ansteigt, erfasst werden. So hat zwar eine energetisch niedrig liegende Struktur, die in der Lage ist, das experimentelle Ablenkverhalten zu beschreiben, eine hohe Plausibilität, es kann jedoch gerade für Spezies mit vielen niedrig liegenden Isomeren unter Umständen keine eindeutige Zuordnung getroffen werden. Fraglich ist auch, ob im Experiment überhaupt eine einzelne Spezies vorliegt, da der Wachstumsmechanismus unter den gewählten Bedingungen nicht notwendigerweise zum thermodynamischen Minimum, sondern auch zu kinetisch begünstigten Isomeren führen kann. Hier bedarf es komplementärer Methoden, deren Auswahl allerdings für neutrale Spezies sehr eingeschränkt ist. Die Abhängigkeit der Struktur vom Ladungszustand ist für größere Systeme jedoch geringer, sodass hier gegebenenfalls Kompromisse gemacht werden können.

Von experimenteller Seite sind verschiedene Verbesserungen des verwendeten Aufbaus denkbar. Besonders wünschenswert ist eine Ionisierungsquelle mit höherer Intensität und Photonenenergie, sodass auch Cluster mit einem Ionisationspotential von mehr als 7.89 eV untersucht werden können. Die sequentielle Aufnahme der Strahlprofile mit einer Schlitzeblende führt zu sehr langen Messzeiten von etwa einer Stunde. Problematisch ist dabei, die Clusterintensität über diesen Zeitraum konstant zu halten. Eine Alternative zum verwendeten Aufbau ist ein ortsauflösender Detektor. Dabei

werden die Signale eines gepulst betriebenen MCP, der eine entsprechende räumliche Auflösung hat, mit einem Phosphorschirm in optische Signale umgewandelt, die mit einer CCD-Kamera (*coupled circuit device*) abgelichtet werden. Ein solcher Detektor konnte im Rahmen dieser Arbeit erfolgreich aufgebaut und getestet werden. Allerdings sind durch die extrem geringen Clusterintensitäten mit der verwendeten CCD-Kamera sehr lange Belichtungszeiten notwendig, sodass die Aufnahme eines Strahlprofils bisher noch nicht möglich war. Durch eine Veränderung des experimentellen Aufbaus ist es nun möglich den Strahl eines durchstimmbaren Lasersystem in die Apparatur einzukoppeln.^[102] Optische Absorptionsspektren von neutralen Clustern in Verbindung mit elektrischen Ablenkmessungen würden einen tiefgehenden Einblick in die elektronische Struktur der untersuchten Systeme erlauben.



Literaturverzeichnis

- [1] I. B. Bersuker, *The Jahn-Teller Effect*, Cambridge University Press, New York, **2010**.
- [2] L. V. Azároff, *Introduction to Solids*, McGraw-Hill, New York, **1960**.
- [3] A. Weiss, H. Witte, *Kristallstruktur und chemische Bindung*, Verlag Chemie, Weinheim, **1983**.
- [4] R. Ferrando, J. Jellinek, R. L. Johnston, *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 845.
- [5] B. von Issendorff, O. Cheshnovsky, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2005**, *56*, 549.
- [6] R. Kubo, *J. Phys. Soc. Jpn.* **1962**, *17*, 975.
- [7] W. Ekardt, *Phys. Rev. B* **1984**, *29*, 1558.
- [8] Y. Kim, T. Pietsch, A. Erbe, W. Belzig, E. Scheer, *Nano Lett.* **2011**, *11*, 3734.
- [9] G. Wrigge, M. A. Hoffmann, B. v. Issendorff, *Phys. Rev. A* **2002**, *65*, 063201.
- [10] J. Li, X. Li, H. Zhai, L. Wang, *Science* **2003**, *299*, 864.
- [11] A. Shvartsburg, M. Jarrold, *Phys. Rev. A* **1999**, *60*, 1235.
- [12] L.-F. Cui, L.-M. Wang, L.-S. Wang, *J. Chem. Phys.* **2007**, *126*, 064505.
- [13] A. Aguado, A. Vega, A. Lebon, B. von Issendorff, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 2111.
- [14] W. Harbich, S. Fedrigo, J. Buttet, *Chem. Phys. Lett.* **1992**, *195*, 613.
- [15] K.-M. Ho, A. A. Shvartsburg, B. Pan, Z.-Y. Lu, C.-Z. Wang, J. G. Wacker, J. L. Fye, M. F. Jarrold, *Nature* **1998**, *392*, 582.
- [16] S. Gilb, P. Weis, F. Furche, R. Ahlrichs, M. Kappes, *J. Chem. Phys.* **2002**, *116*, 4094.
- [17] D. Schooss, S. Gilb, J. Kaller, M. Kappes, F. Furche, A. Köhn, K. May, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **2000**, *113*, 5361.
- [18] L. Ma, B. von Issendorff, A. Aguado, *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*, 104303.
- [19] A. Shayeghi, R. Johnston, D. Rayner, R. Schäfer, A. Fielicke, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 10675.
- [20] D. Schooss, M. Blom, J. Parks, B. von Issendorff, H. Haberland, M. Kappes, *Nano Lett.* **2005**, *5*, 1972.

-
- [21] A. Fielicke, I. Rabin, G. Meijer, *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 8060.
- [22] B. Kaiser, K. Rademann, *Phys. Rev. Lett.* **1992**, *69*, 3204.
- [23] P. Gruene, D. M. Rayner, B. Redlich, A. F. G. van der Meer, J. T. Lyon, G. Meijer, A. Fielicke, *Science* **2008**, *321*, 674.
- [24] A. Fielicke, J. T. Lyon, M. Haertelt, G. Meijer, P. Claes, J. de Haeck, P. Lievens, *J. Chem. Phys.* **2009**, *131*, 171105.
- [25] R. Hudgins, M. Imai, M. Jarrold, P. Dugourd, *J. Chem. Phys.* **1999**, *111*, 7865.
- [26] J. Bowlan, A. Liang, W. A. de Heer, *Phys. Rev. Lett.* **2011**, *106*, 043401.
- [27] I. Compagnon, R. Antoine, D. Rayane, M. Broyer, P. Dugourd, *Phys. Rev. Lett.* **2002**, *89*, 253001.
- [28] D. Rayane, R. Antoine, P. Dugourd, E. Benichou, A. Allouche, M. Aubert-Frecon, M. Broyer, *Phys. Rev. Lett.* **2000**, *84*, 1962.
- [29] R. Moro, R. Rabinovitch, C. Xia, V. V. Kresin, *Phys. Rev. Lett.* **2006**, *97*, 123401.
- [30] N. Guggemos, P. Slavíček, V. V. Kresin, *Phys. Rev. Lett.* **2015**, *114*, 043401.
- [31] S. Schäfer, *Der Stark-Effekt als Werkzeug zur Strukturaufklärung isolierter Cluster*, Dissertation, Technische Universität Darmstadt, **2008**.
- [32] S. Heiles, *Strukturdiskriminierung kleiner anorganischer Cluster durch evolutionäre Algorithmen in Kombination mit elektrischen Ablenkmessungen*, Dissertation, Technische Universität Darmstadt, **2012**.
- [33] U. Rohrmann, *Das magnetische Verhalten Mangan-dotierter Zinncluster*, Dissertation, Technische Universität Darmstadt, **2014**.
- [34] R. E. Scholten, *Rev. Sci. Instrum.* **2007**, *78*, 026101.
- [35] K. D. Bonin, V. V. Kresin, *Electric-Dipole Polarizabilities of Atoms, Molecules and Clusters*, World Scientific, Singapur, **1997**.
- [36] T. Dietz, M. Duncan, D. Powers, R. Smalley, *J. Chem. Phys.* **1981**, *74*, 6511.
- [37] U. Rohrmann, R. Schäfer, *Phys. Rev. Lett.* **2013**, *111*.
- [38] N. Ramsey, *Molecular Beams*, Oxford University Press, **1956**.
- [39] N. Daly, *Rev. Sci. Instr.* **1960**, *31*, 264.
- [40] D. Bahat, O. Cheshnovsky, U. Even, N. Lavie, Y. Magen, *J. Chem. Phys.* **1987**, *91*, 2460.
- [41] H. W. Kroto, *Molecular Rotation Spectra*, Dover Publications, New York, **2003**.
- [42] C. H. Townes, A. L. Schawlow, *Microwave Spectroscopy*, Dover Public, New York, **1975**.

-
- [43] S. Schäfer, B. Assadollahzadeh, M. Mehring, P. Schwerdtfeger, R. Schäfer, *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 12312.
- [44] R. Schäfer, S. Schlecht, J. Woenckhaus, J. A. Becker, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *76*, 471.
- [45] W. A. de Heer, *Rev. Mod. Phys.* **1993**, *65*, 611.
- [46] D. Snider, R. Sorbello, *Phys. Rev. B* **1983**, *28*, 5702.
- [47] D. A. Götz, A. Shayeghi, R. L. Johnston, P. Schwerdtfeger, R. Schäfer, *J. Chem. Phys.* **2014**, *140*, 164313.
- [48] J. Bulthuis, J. A. Becker, R. Moro, V. V. Kresin, *J. Chem. Phys.* **2008**, *129*, 014301.
- [49] L. D. Landau, E. M. Lifschitz, *Lehrbuch der Theoretischen Physik Band 1: Mechanik*, Akademie-Verlag, Berlin, **1990**.
- [50] D. Evans, *Mol. Phys.* **1977**, *34*, 317.
- [51] M. Allen, D. Tildesley, *Computer Simulation of Liquids*, Oxford University Press, **1991**.
- [52] MATLAB Release 2011b, The MathWorks Inc., Natick, Massachusetts, United States.
- [53] M. Gleditzsch, *Einfluss angeregter Vibrationen auf das elektrische Ablenkverhalten von Clustern*, Masterthesis, Technische Universität Darmstadt, **2015**.
- [54] R. Antoine, M. A. El Rahim, M. Broyer, D. Rayane, P. Dugourd, *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 10006.
- [55] A. Carrera, M. Mobbili, E. Marceca, *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 2711.
- [56] M. K. Beyer, M. B. Knickelbein, *J. Chem. Phys.* **2007**, *126*, 104301.
- [57] S. M. Kast, S. Schäfer, R. Schäfer, *J. Chem. Phys.* **2012**, *136*, 134320.
- [58] S. Heiles, S. Schäfer, R. Schäfer, *J. Chem. Phys.* **2011**, *135*, 034303.
- [59] R. L. Johnston, *Dalton Trans.* **2003**, *22*, 4193.
- [60] S. Heiles, A. J. Logsdail, R. Schäfer, R. L. Johnston, *Nanoscale* **2012**, *4*, 1109.
- [61] A. Shayeghi, D. Götz, J. B. A. Davis, R. Schäfer, R. L. Johnston, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 2104.
- [62] D. Deaven, K. Ho, *Phys. Rev. Lett.* **1995**, *75*, 288.
- [63] F. Jensen, *Introduction to Computational Chemistry*, John Wiley & Sons, Chichester, **2003**.
- [64] A. Szabo, N. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry*, Dover Publications, New York, **1996**.

-
- [65] M. C. Holthausen, *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*, Wiley-VCH, Weinheim, **2008**.
- [66] M. Brack, *Rev. Mod. Phys.* **1993**, 65, 677.
- [67] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, 77, 3865.
- [68] K. Burke, *J. Chem. Phys.* **2012**, 136, 150901.
- [69] J. Tao, J. Perdew, V. Staroverov, G. Scuseria, *Phys. Rev. Lett.* **2003**, 91, 146401.
- [70] V. N. Staroverov, G. E. Scuseria, J. Tao, J. P. Perdew, *J. Chem. Phys.* **2003**, 119, 12129.
- [71] V. Staroverov, G. Scuseria, J. Tao, J. Perdew, *Phys. Rev. B* **2004**, 69, 075102.
- [72] J. Perdew, R. Parr, M. Levy, J. Balduz, *Phys. Rev. Lett.* **1982**, 49, 1691.
- [73] M. Grüning, A. Marini, A. Rubio, *J. Chem. Phys.* **2006**, 124, 154108.
- [74] C. J. Cramer, D. G. Truhlar, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, 11, 10757.
- [75] J. Heyd, G. Scuseria, M. Ernzerhof, *J. Chem. Phys.* **2003**, 118, 8207.
- [76] A. V. Krukau, O. A. Vydrov, A. F. Izmaylov, G. E. Scuseria, *J. Chem. Phys.* **2006**, 125, 224106.
- [77] J. Heyd, G. Scuseria, *J. Chem. Phys.* **2004**, 121, 1187.
- [78] J. Heyd, J. Peralta, G. Scuseria, R. Martin, *J. Chem. Phys.* **2005**, 123, 174101.
- [79] G. Zhang, C. B. Musgrave, *J. Phys. Chem. A* **2007**, 111, 1554.
- [80] D. P. Tew, W. Klopper, T. Helgaker, *J. Comp. Chem.* **2007**, 28, 1307.
- [81] P. M. W. Gill, J. A. Pople, L. Radom, R. H. Nobes, *J. Chem. Phys.* **1988**, 89, 7307.
- [82] P. Pyykkö, J. Desclaux, *Acc. Chem. Res.* **1979**, 12, 276.
- [83] P. Pyykkö, *Chem. Rev.* **1988**, 88, 563.
- [84] F. Calvo, E. Pahl, M. Wormit, P. Schwerdtfeger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 7583.
- [85] R. Ahuja, A. Blomqvist, P. Larsson, P. Pyykkö, P. Zaleski-Ejgierd, *Phys. Rev. Lett.* **2011**, 106, 018301.
- [86] S. T. Liddle, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, 54, 8604.
- [87] K. G. Dyall, K. Faegri, *Introduction to Relativistic Quantum Chemistry*, Oxford University Press, New York, **2007**.
- [88] P. Schwerdtfeger, *ChemPhysChem* **2011**, 12, 3143.
- [89] TURBOMOLE V7.0 2015, a development of University of Karlsruhe and Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, 1989-2007, TURBOMOLE GmbH, since 2007; available from <http://www.turbomole.com>.

-
- [90] K. Balasubramanian, K. Pitzer, *J. Chem. Phys.* **1983**, 78, 321.
- [91] K. Balasubramanian, D. Majumdar, *J. Chem. Phys.* **2001**, 115, 8795.
- [92] M. K. Armbruster, W. Klopper, F. Weigend, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, 8, 4862–4865.
- [93] C. Zhao, K. Balasubramanian, *J. Chem. Phys.* **2002**, 116, 10287.
- [94] R. Kelting, R. Otterstätter, P. Weis, N. Drebov, R. Ahlrichs, M. M. Kappes, *J. Chem. Phys.* **2011**, 134, 024311.
- [95] A. Hermann, J. Furthmüller, H. W. Gäggeler, P. Schwerdtfeger, *Phys. Rev. B* **2010**, 82, 155116.
- [96] C. Kittel, *Einführung in die Festkörperphysik*, Oldenbourg, München, **1991**.
- [97] D. R. Lide, *Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press, Boston, **1991**.
- [98] V. Senz, T. Fischer, P. Oelßner, J. Tiggesbäumker, J. Stanzel, C. Bostedt, H. Thomas, M. Schöffler, L. Foucar, M. Martins, J. Neville, M. Neeb, T. Möller, W. Wurth, E. Rühl, R. Dörner, H. Schmidt-Böcking, W. Eberhardt, G. Ganteför, R. Treusch, P. Radcliffe, K.-H. Meiwes-Broer, *Phys. Rev. Lett.* **2009**, 102, 138303.
- [99] W. Gerlach, B. Goel, *Solid-State Electron.* **1966**, 10, 589.
- [100] J. Y. Tsai, C. W. Chang, Y. C. Shieh, Y. C. Hu, K. C. R., *J. Electron. Mater.* **2005**, 34, 182.
- [101] R. Kelting, A. Baldes, U. Schwarz, T. Rapps, D. Schooss, P. Weis, C. Neiss, F. Weigend, M. M. Kappes, *J. Chem. Phys.* **2012**, 136, 154309.
- [102] A. Shayeghi, R. L. Johnston, R. Schäfer, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, 15, 19715.



Danksagung

Mein Dank gilt Prof. Dr. Rolf Schäfer für die Möglichkeit diese Arbeit unter seiner Leitung anfertigen zu können und die im Rahmen dieser Arbeit gewährten Freiheiten.

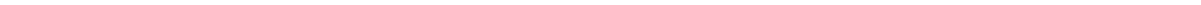
Prof. Dr. Peter Schwerdtfeger danke ich für die freundliche Aufnahme in Auckland und die fruchtbare Zusammenarbeit in den letzten Jahren.

Das Cusanuswerk hat diese Arbeit großzügig finanziell und ideell unterstützt, wofür ich mich herzlich bedanke.

Die Mitarbeiterinnen und Mitarbeiter der Arbeitsgruppe haben durch ihre Hilfsbereitschaft und die kollegiale Arbeitsatmosphäre einen wichtigen Beitrag zu dieser Arbeit geleistet, im Einzelnen M.Sc. Benjamin Elger, M.Sc. Martin Gleditzsch, Dr. Sven Heiles, Dr. Peter Hörtz, Heike Hoffmann, M.Sc. Marc Jäger, M.Sc. Stephan Krähling, Dr. Urban Rohrmann, Dr. Alexander Schiesser, Dr. Armin Shayeghi, Dipl.-Ing. Anna Thurner und M.Sc. Oxana Upir.

Stellvertretend für die mechanischen und elektronischen Werkstätten bedanke ich mich bei Harald Jung und Dipl.-Ing. Jürgen Ühlken für die Umsetzung meiner komplizierten Wünsche.

Ohne meine Eltern, Geschwister und Freunde hätte diese Arbeit nicht gelingen können. Insbesondere bedanke ich mich bei Birte Burgdorf für ihre Geduld und ihre Unterstützung in schwierigen Momenten.



29. März 2016

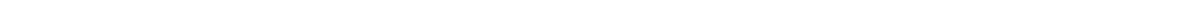
Daniel A. Götz
Soderstraße 102
64287 Darmstadt

Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre hiermit, dass ich meine Dissertation selbstständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt habe.

Darmstadt, den 29. März 2016

(D. A. Götz)



29. März 2016

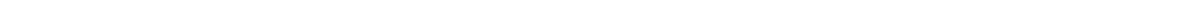
Daniel A. Götz
Soderstraße 102
64287 Darmstadt

Erklärung

Ich erkläre hiermit, noch keinen Promotionsversuch unternommen zu haben.

Darmstadt, den 29. März 2016

(D. A. Götz)



Lebenslauf

Persönliche Angaben

Name	Daniel Alexander Götz
Geburtsdatum	20. Juli 1987
Geburtsort	Offenbach am Main

Schulische Ausbildung

09/1997-07/2006	Leibnizschule, Offenbach am Main
-----------------	----------------------------------

Studium

10/2006-10/2009	Bachelor-Studium Chemie, TU Darmstadt Abschlussarbeit bei Prof. Dr. Michael Reggelin
09/2009-07/2010	Auslandsaufenthalt, University of Bristol, UK Forschungsprojekt bei Dr. David P. Tew
10/2009-01/2012	Master-Studium Chemie, TU Darmstadt Abschlussarbeit bei Prof. Dr. Robert Berger

Promotion

03/2012-05/2016	Promotion, Arbeitsgruppe Prof. Dr. Rolf Schäfer, TU Darmstadt
09/2012-05/2013	Forschungsaufenthalt, Arbeitsgruppe Prof. Dr. Peter Schwerdtfeger, Massey University Auckland, Neuseeland

Darmstadt, 21. Juni 2016

